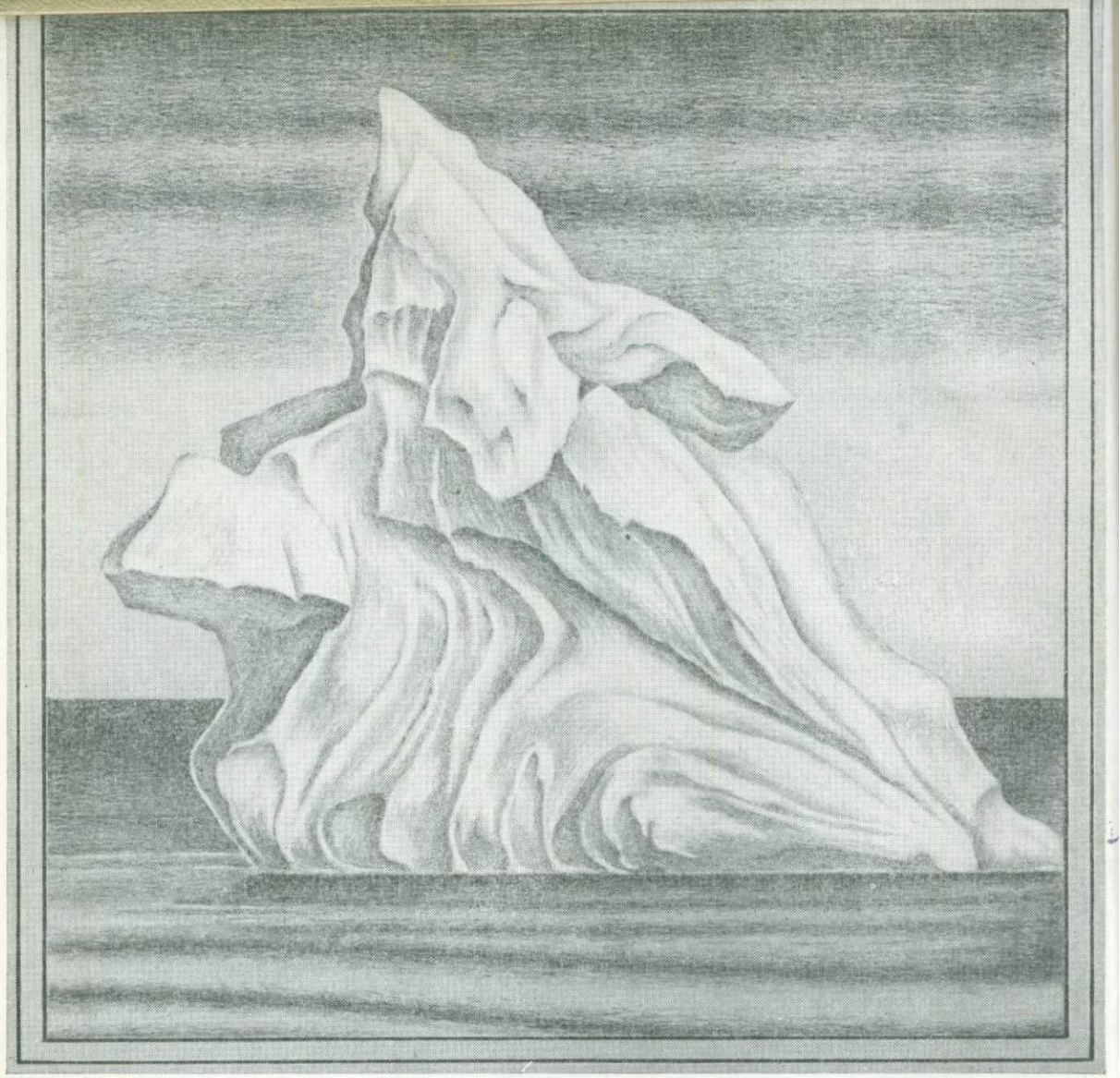
НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Р. ХОРН

МОРСКАЯ ХИМИЯ




ИЗДАТЕЛЬСТВО МИР



МОРСКАЯ

(СТРУКТУРА ВОДЫ

Marine Chemistry

The Structure of Wa ter and the Chemistry ot the Hydrosphere

R. A. Horne

WIL EY — INTERSCIENCE
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS
NEW YORK — LONDON — SYDNEY — TORONTO
196 9

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

550.4+551.4

Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии

495

Р. Хорн

ХИМИЯ

И ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ)

Издательство
«МИР»
Москва
1972

УДК 550.4; 541.15

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

Ю. П. Алешко-Ожевского и Г. Н. Батурина

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И С ПРЕДИСЛОВИЕМ

канд. геол.-мин. наук ***А. М. Блоха***

В монографии американского геохимика Р. Хорна впервые делается попытка использовать результаты изучения структуры воды для оценки геохимических процессов в Мировом океане. В книге по-новому рассмотрен широкий круг вопросов, связанных с физической химией воды и водных растворов электролитов, химическим составом морской воды, взвеси и растворенных газов, освещены многие проблемы взаимодействия и обмена океана с атмосферой и донными отложениями. В ней содержится обширный справочный материал, который дан в виде таблиц физических и физико-химических констант, необходимых при анализе геохимических процессов в толще морской воды.

Книга представляет собой ценное справочное и методическое пособие для специалистов — геохимиков, геологов-литологов, океанологов, гидрогеологов, гидрохимиков, биологов, а также для студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

Инд. 2-9-2

ПРЕДИСЛОВИЕ

Не случайно капитальный труд американского исследователя Р. А. Хорна, посвященный геохимии океанического пространства, начинается с, казалось бы, тривиальной фразы: «Океан состоит из воды». Такое начало — отнюдь не свидетельство эксцентричности автора книги; у него есть все основания, чтобы напомнить океанологам об этой очевидной истине. Действительно, при рассмотрении геохимии океана основное внимание, как правило, уделяется сравнительно второстепенным вопросам, тогда как изучение структуры воды, которая в значительной степени определяет физико-химическую направленность процессов формирования состава морской воды и систем, находящихся с ней в равновесии, практически игнорируется. Восполнению этого существенного пробела и служит предлагаемая работа.

В первом разделе книги автор подробно рассматривает существующие модели структуры воды и тесно связанные с ней процессы растворения и переноса разного рода компонентов. Особое внимание уделяется структурным изменениям, происходящим в воде при тех значениях температуры и давления, которые характерны для условий океана. Придавая рассматриваемым вопросам большое значение, автор не скрывает существующих противоречий в оценке характера структурных единиц жидкой воды и трудностей в использовании данных о структуре и термодинамике воды для решения конкретных задач морской геохимии. Как здесь, так и в последующих разделах он подчеркивает, что сообщаемое им отнюдь не является истиной в последней инстанции, что главную свою задачу он видит в пробуждении у читателя интереса к выдвинутым им проблемам.

Второй раздел, в котором рассматривается состав морской воды, носит более традиционный характер. Он насыщен справочным материалом по элементарному составу растворенных в воде и взвешенных компонентов, по биохимии и радиохимии океана. Дополняют раздел многочисленные таблицы, собранные в приложении. Следует отметить, что, помимо всего прочего, работа Хорна — прекрасная сводка имеющихся фактических данных по геохимии океана, читатель найдет здесь цифровой материал практически по любому ее аспекту.

Как известно, структура воды весьма чувствительна к воздействию внешних полей, в том числе к воздействию поля поверхностных сил вмещающих минеральных систем. Поэтому свойства воды в поле поверхностных сил, т. е. связанной воды, существенно отличаются от свойств воды в объеме. Это определяет необходимость особого внимания к оценке характера и направленности геохимических процессов на поверхностях раздела, и тысячу раз прав автор книги, подчеркивая недопустимость игнорирования этого чрезвычайно важного обстоятельства. Морская геохимия, по его словам,— это почти исключительно химия поверхностей раздела, поскольку практически все процессы в океане происходят на границах раздела воздух — вода, вода — морское дно и вода — морская биосфера. Только уяснив себе особенности явлений на границах раздела, можно подойти к правильному пониманию того, что происходит в океане. Рассмотрению этих очень важных и малоизвестных широкому читателю аспектов геохимии океана посвящен третий раздел.

Автор именно с учетом особых свойств воды близ поверхностей раздела анализирует целый ряд явлений. На большом фактическом материале показано, в частности, резкое отличие химического состава воды в донных осадках от состава свободной океанской воды. Таким образом, поверхность раздела вода — осадок оказывается границей между двумя резко различными обстановками, а вода в поле поверхностных сил донных осадков и вне его — растворителем с разной способностью к растворению веществ. Очень интересны данные об изменении химического состава морской воды у поверхности раздела с воздухом и в мельчайших каплях аэрозоля, образующихся над зеркалом водоемов.

Правда, отнюдь не со всеми воззрениями автора можно согласиться. Несколько упрощенными представляются его рассуждения о генезисе железо-марганцевых конкреций, покрывающих сплошным чехлом огромные пространства океанического дна. Много спорного в его представлениях о зарождении жизни на нашей планете. Да и сам он не скрывает того, что многие из его высказываний весьма предварительны и даже спекулятивны. Но это ни в коей мере не снижает большой познавательной ценности оригинального труда Хорна, который выносится на суд советского читателя.

В начале своей работы, указывая на спорность многих приводимых им теоретических представлений, автор справедливо отмечает, что у него всегда вызывали недоумение работы, «которые создают впечатление, что все трафаретно, все известно, что остается лишь заложить данные в соответствующие уравнения и «нажать кнопку»» (гл. 1, стр. 42). Наука, подчеркивает он, — это не столько знание, сколько развитие знаний. И предлагаемая работа в полной мере отвечает этому тезису, способствуя дальнейшему развитию морской геохимии и переводу ее на рельсы количественных оценок геохимических процессов, происходящих в океане.

Подход автора к расшифровке природных процессов в океане, несомненно, заинтересует советских исследователей, что в свою очередь позволит поставить много новых задач, не выдвинутых Хорном, например вопрос о тепловом эффекте смачивания тончайших частиц пепла, одновременно выпадающих в огромных количествах на поверхность океана при вулканических извержениях на суше; о важности его рассмотрения уже приходилось упоминать ранее [1].

Но ценность этой работы, точнее, рассматриваемого в ней подхода к рассмотрению конкретных проблем геохимии океана, определяется не только интересами океанологии. Для объективного познания природных явлений прежде необходимо разобраться на достаточно глубоком уровне в состоянии и свойствах каждого компонента геологического процесса. Из них одним из наиболее важных, как по своей сути, так и по распространенности в природе, является вода, которая непременно участвует практически в любом геологическом явлении. Поэтому ее поведение в поле поверхностных сил вмешающих минеральных систем и зависимость ее свойств как растворителя и транспортирующего агента от условий среды далеко не безразличны представителям самых разных ответвлений науки о Земле: геохимикам, литологам, специалистам по рудной геологии, гидрогеологам и т. д. Все они найдут в публикуемом труде Хорна, написанном ярким и достаточно простым языком, немало пищи для размышлений.

В заключение следует отметить, что автор книги не первым привлекает внимание геологов к вопросам, связанным со структурой воды. Как он сам подчеркивает в своем предисловии к русскому изданию, лидирующее положение здесь принадлежит советской науке. Пионерами в этой области знаний явились советские геологи Д. С. Соколов и А. В. Копелиович, которые много

---

[1] Блох А. М., Структура воды и геологические процессы, изд-во «Недра», стр. 190, 1969.

лет назад пытались использовать имевшиеся сведения о структуре воды для расшифровки конкретных геологических явлений. Как показывает обширная библиография, сопровождающая каждую главу книги, ее автор достаточно хорошо знаком с исследованиями советских ученых в области структурной химии воды, в частности с трудами О. Я. Самойлова, широко известным представлениям которого о структуре воды он уделяет большое внимание. Однако работы советских исследователей, в которых структурные особенности воды привлекались для расшифровки геологических явлений, остались для него неизвестными. Поэтому полезно привести дополнительный список некоторых из этих работ. Кроме работ на русском языке, в него включены также две статьи американских авторов, посвященных рассмотрению тех же проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блох А. М., О рудообразующей роли гидроксильной воды, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 69, 1969.
2. Блох А. М., Структура воды и геологические процессы, изд-во «Недра», 1969.
3. Блох А. М., О соответствии свойств связанной воды минеральных систем воде при повышенной температуре, Литол. и пол. ископ., № 5, 120, 1970.
4. Воронов А. Б., Самойлов О. Я., Соколов Д. С., О миграции микроэлементов в подземных рассолах (на примере лития), Бюлл. МОИП, отд. геол., 41, вып. 1, 110, 1966.
5. Злочевская Р. И., Связанная вода в глинистых грунтах, изд-во МГУ, 1969.
6. Злочевская Р. И., Связанная вода в дисперсных системах, Труды МГУ, вып. 1, 1970.
7. Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций (сборник научных трудов), вып. 1, 1968; вып. 2, 1971.
8. Кононов В. И., Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод, изд-во «Наука», 1965.
9. Копелиович А. В., О структурном давлении водных растворов электролитов, Журн. структ. химии, 2, № 4, 279, 1961.
10. Копелиович А. В., Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы, Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 121, 1965.
11. Паталаха Е. И., Блох А. М., Влияние тектонического фактора на обезвоживание пород и формирование рудообразующих растворов, Вестн. АН Каз. ССР, № 3, 1972.
12. Пушкина З. В., Пороговые воды современных, четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия, Литол. и пол. ископ., № 3, 3, 1963.
13. Самойлов О. Я., Соколов Д. С., Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворе, Изв. АН СССР, сер. геол., № 9, 72, 1957.
14. Самойлов О. Я., Соколов Д. С., Влияние ионов натрия и кальция на миграцию бора в подземных рассолах, ДАН СССР, 133, № 6, 1428, 1960.
15. Соколов Д. С., Основные условия развития карста, Госгеолтехиздат, 1962.
16. Burst J. F., Diagenesis of gulf coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration, Amer, Assoc. Petrol. Geol. Bull., 53, № 1, 73, 1969.
17. Powers M. C., Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 51, № 7, 1240, 1967.
18. Алешко-Ожевский Ю. П., Воронов А. Б., Коковина Г. В., Самойлов О. Я., Ястремский П. С., Влияние кальция на миграцию брома в процессе метаморфизации подземных рассолов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 121, 1971.

А. Блох

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Узнав о том, что планируется русское издание моей книги «Морская химия», я был по ряду причин весьма польщен и обрадован. Возможно лучше всего русское издание начать перечислением некоторых из этих причин.

Настоящая книга была написана с несколько миссионерскими целями, и в ней я говорю не столько о том, что именно представляет собой химическая океанография, сколько пытаюсь передать свое представление о том, какой ей следовало бы быть. В особенности я хотел напомнить читателю о главенствующем значении для морской гидросферы воды и процессов, происходящих на поверхностях раздела. Тот факт, что советская наука занимает лидирующее положение в теоретическом и экспериментальном изучении воды и водных растворов (в значительной степени благодаря трудам проф. О. Я. Самойлова и его сотрудников) и, кроме того, знакомство с книгой А. М. Блоха, в которой структура воды рассматривается в связи с вопросами геологии, показывают, что советские ученые, работающие в области наук о Земле, гораздо глубже поняли роль, которую играет вода в окружающей нас среде, чем их американские коллеги. Именно поэтому первой из причин, о которых говорилось выше, является моя надежда на то, что книга встретит среди советских ученых хорошо подготовленную и сочувствующую аудиторию.

Второй причиной является мое глубокое убеждение, что любое средство, способное облегчить международный обмен научной информацией, будь то личная переписка между учеными, научные конференции или перевод книги, как, например, в данном случае, весьма желательны. Такой обмен научной информацией является основой здорового роста науки. Наука — это великое начинание, в котором должны равно участвовать все нации. Если ученые не объединяются общей страстью и не могут общаться друг с другом, то как же мы можем надеяться на то, что достигнем взаимопонимания в сферах социальных и политических проблем?

Советский Союз — крупнейшая океанская держава, а его развивающийся рыболовный флот, по всей вероятности, наиболее передовой в мире. Но возможности приносят с собой и ответственность. Я рад, что благодаря этому изданию мне представился удобный случай передать свои знания и обратиться к советским исследователям моря. И это третья из причин. Океаны не являются неисчерпаемой сокровищницей для тех, кто имеет возможности для их безграничной эксплуатации. Напротив, они имеют ограниченные ресурсы, в изучении, разработке и распределении которых заинтересованы все народы мира. Я надеюсь, что под влиянием научных исследований и более глубокого понимания океана, понимания, которому, как мне искренне хочется, способствовала бы эта книга, советский народ сможет дать морю так же много, как оно дает ему.

В заключение позвольте мне принести извинения за очень серьезный недостаток настоящей книги. Подобно большинству моих коллег, американских ученых, я владею всего лишь одним языком. Поэтому при работе над книгой почти совершенно не использовалась огромная и ценнейшая русская литература в области химической океанографии. Я обращаюсь к русскому читателю с настоятельным советом использовать преимущества этой литературы и глубоко погрузиться в ее изучение, чтобы дополнить и расширить знания, полученные при чтении настоящих страниц.

Р. А. Хорн
Бостон, декабрь 1971

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Океаны состоят из воды. Именно поэтому морская химия — сущность океанографии, а основой самой морской химии является детальное изучение природы воды и водных растворов электролитов, а также происходящих в них физико-химических процессов. Однако химическая океанография явно пренебрегает этой областью исследования. Часть I настоящей книги предназначена восполнить этот пробел. В ней рассмотрены вопросы физической химии водных растворов электролитов и, когда это возможно, в качестве примеров использованы морская вода и родственные ей системы.

В части II приведены основные традиционные положения химической океанографии, но автор надеется, что их изложение более последовательно и целесообразно, чем ранее.

По мнению автора, химия морских поверхностей раздела — взаимоотношения и взаимодействие океана с окружающей его средой в различных метеорологических и геологических условиях — приобретает все большее значение. Количество публикаций по этой проблеме достаточно велико и быстро возрастает, но они очень разрозненны.

В части III сделана попытка систематизировать эту информацию, уделив особое внимание основным вопросам, вызывающим разногласия.

В части IV рассмотрены вопросы, которые не могли быть затронуты в предыдущих главах без ущерба для изложения, но которыми едва ли следует пренебрегать.

Автор надеется, что настоящая книга будет полезна по следующим причинам:

1. Из-за легкой доступности изложения предмета книга может дать должное представление о нем широкому кругу специалистов в области морских исследований.

2. Многочисленные таблицы свойств морской воды, данные в приложении, могут быть использованы как удобное справочное пособие.

3. Книга рекомендуется студентам старших курсов в качестве дополнительного материала к учебникам.

4. Автор считает, что содержание книги, написанной главным образом в физико-химическом аспекте, поможет превратить химическую океанографию, в которой ранее преимущественно использовались данные одной аналитической химии, в более точную и менее описательную науку. Автору представляется, что подлинным содержанием химической океанографии должно стать именно выяснение физико-химической сущности процессов, как происходивших в прошлом, так и современных, которые определяют химический состав морской воды, взаимодействующих с ней систем и его изменения.

Р. А. Хорн

Кембридж, Массачусетс

Введение

Море не знает милосердия, не знает иной власти, кроме своей собственной. Храпя и фыркая, словно взбесившийся боевой скакун без седока, разливается по нашей планете самовластный океан.

Герман Мелвилл,
«*Моби Дик*», LVIII

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРСКОЙ ХИМИИ

Вплоть до второй половины девятнадцатого столетия естествоиспытатели определяли свое научное направление как «натурфилософию». Многое говорит в пользу этого торжественного старого, а ныне, к сожалению, отвергнутого названия, заключавшего в себе глубокую мысль о единстве человеческого познания. Но ради удобства создания факультетов, составления каталогов, учебных программ и финансовых смет натурфилософия была расчленена на большое и все еще увеличивающееся число отдельных дисциплин, или наук. Специалисты узкого профиля часто забывают о том, что человеческое познание едино и неделимо, что не существует науки, которая была бы независима от смежных отраслей знания, и что каждая наука неизбежно объединяется с другими науками и в той или иной степени основана на их достижениях. В особенности это относится к океанографии, которая, по крайней мере в современном состоянии, не настолько самостоятельна, чтобы отделиться от других наук, связанных между собой общей целью — изучением океанов и их пограничных областей.

Химия изучает свойства веществ как таковых и, кроме того, их строение. Такое определение химии в наше время может прозвучать по-аристотелевски странно, но, хотя в сравнении с более привычными определениями оно несовершенно, как показывает опыт, оно имеет большой смысл и целесообразность. Это означает, кроме всего прочего, что химик занят исследованиями свойств атомов, молекул и более обширных по размеру атомных структур, и в особенности исследованиями их взаимодействий. Морская химия, или химическая океанография, оказывается, таким образом, просто наукой о свойствах и взаимодействиях веществ, присутствующих в морской среде.

Морская химия сама по себе — очень большая и сложная область науки, и мы должны уже удовлетвориться тем, что хотя бы косвенно затронем такие обширные океанографические темы, связанные с химическими процессами, как геология океанических бассейнов, движение воды в волнах, приливах, отливах и течениях, а также биопопуляции.

По существу морская химия могла бы быть целиком посвящена описанию свойств основных составных элементов морской воды (фиг. I.1). Однако океаны — не только химическая система, но и феномен, заключенный в оболочку. В соответствии с этим большое внимание в настоящей работе будет уделено не только физико-химическим свойствам морской воды, но и взаимодействию моря с его пограничными областями, а именно физической химии поверхностей раздела воздух — море и море — морское дно.

2. ОКЕАН КАК ХИМИЧЕСКАЯ СРЕДА

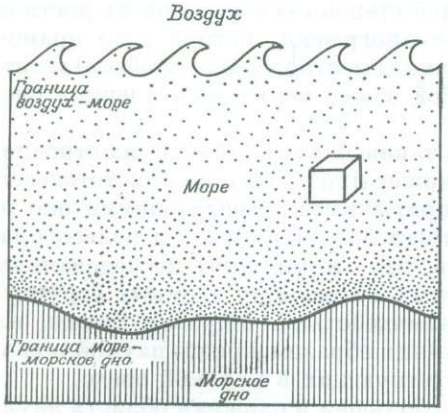
Сегодня мы живем среди всеобщего волнения, вызванного первой попыткой человека покинуть родную планету и исследовать соседние миры. Это великое событие сопряжено с риском, которому подвергается человек, попадающий в экстремальные окружающие

Таблица I.1

Экстремальные условия Солнечной системы

Область системы	Среды	Температура, °С	Давление, атм	Поле гравитации
Земля, море	Вода 0,5 *M* NaCl	От 0 до +25	1—1000	1
Земля, атмосфера	O_2, N_2, CO_2	От −60,7 до +57	0—1	1
Земля, центр	Fe	+4000	3 700 000	0
Мировое пространство	Почти вакуум	—	0	Различное
Луна	Почти вакуум	От −153 до +134	0	0,165
Солнце	H_2, He	От +4700 до +5700	~1	—
Меркурий	Почти вакуум	От −253 до +340	0,003	0,37
Венера	CO_2, H_2O, N_2O_4	+427	0,1	0,89
Марс	CO_2, H_2O, N_2	От −100 до +10	0,1	0,38
Юпитер	H_2, He, NH_3, CH_4	−138	—	27
Сатурн	CH_4, NH_3	−153	—	11
Уран	CH_4	−170	—	0,96
Нептун	CH_4	−170	—	15

условия (табл. I.1): почти полный вакуум мирового пространства; полное отсутствие воды и огромные перепады температур лунной поверхности; плотная, закутанная облаками атмосфера Венеры; разреженная атмосфера Марса и, наконец, чрезвычайно холодная



Фиг. I.1. Море как система и пограничные области.



Фиг. I.2. Классификация веществ, содержащихся в морской воде.

атмосфера Юпитера, содержащая аммиак, метан, водород и гелий. Хотя это может показаться странным, автор глубоко убежден в том, что даже наиболее необычная окружающая среда в любом ее проявлении является пусть одиноким, но хорошо известным путем к причалам по сравнению с дорогой в неизведанную даль — океаны Земли.

Океаны содержат около 1 370 000 000 км^3 или $1413 \cdot 10^{18}$ кг водного раствора электролитов средней концентрации. Они занимают примерно 361 000 000 км^2 или 71% поверхности нашей планеты (см. табл. А.22 в приложении).

Вещества, содержащиеся в таком огромном количестве воды, могут быть разделены на две категории (фиг. I.2). К первой категории относятся растворенные вещества, представленные солями, органическими соединениями и растворенными газами; ко второй — вещества, образующие самостоятельную фазу, например пузырьки газа и твердые частицы как неорганического,

так и органического происхождения, причем последние могут изменяться по размеру от коллоидных частиц до самостоятельных образований. Кроме того, среди растворенных веществ иногда выделяют электролиты и неэлектролиты: вещества, которые при растворении в воде образуют частицы, способные переносить электрический заряд (ионы), и вследствие этого уменьшают электросопротивление системы, и вещества, для которых это явление не характерно. Содержания веществ обоих типов в составе морской воды могут изменяться в зависимости от географического положения, глубины и времени года. К составным частям морской воды можно было бы отнести еще одну довольно важную самостоятельную фазу, которая не рассматривается в настоящей книге,— морскую фауну.

Растворенные в морской воде вещества представлены главным образом солями. Подробно химический состав морской воды рассматривается во второй части книги, здесь же достаточно отметить, что «типичная» проба морской воды весом 1 кг содержит около 19 г хлора в виде хлоридных ионов, 11 г ионов натрия, 1,3 г ионов магния и 0,9 г серы (в основном в форме сульфат-ионов). Иначе говоря, морская вода — это водный 0,5 M раствор NaCl[1], 0,05 M раствор $MgSO_4$; кроме того, в ней содержатся небольшие примеси или следы почти всех элементов.

Температура обращенной к Солнцу поверхности Меркурия равна +340° С — величине, достаточно большой для того, чтобы расплавился свинец, в то время как его неосвещенная сторона охлаждена до —253° С — температуры, при которой воздух стал бы твердым. Подобные условия существуют и на ближайшем к Земле космическом теле — Луне, температура которой резко меняется — от +134° С в лунный полдень до —153° С в период лунной ночи. Совершенно другие условия наблюдаются в морях Земли, в которых колебания температуры редко превышают 25° как на обособленном участке, так и по площади акватории. Отсюда следует, что океаны представляют собой превосходный термостат. Этот единственный и простой факт влечет за собой необычайные последствия — он создает одно из необходимых условий для возникновения и развития жизни. Кроме того, существование умеренных климатических условий под влиянием близлежащих морей сыграло важную роль в истории и развитии человеческой цивилизации.

Распределение тепла, или температурный профиль океана, может быть очень сложным и изменяется в пространстве и времени. Этот вопрос чрезвычайно важен не только для познания основ науки о море, но и для решения такой проблемы практического значения, как акустическое обнаружение военных кораблей противника. Указанная проблема составляет большой и вполне самостоятельный раздел океанологии и не рассматривается в настоящей книге. Обычно выделяют десять или более разновидностей температурных профилей, которые характерны для отдельных регионов океана и определенного времени года. «Типичный» термальный профиль показан на фиг. I.3[2]. До глубины 200 м продолжается поверхностный слой, в котором температура очень непостоянна; часто отмечаются ее изменения в течение суток и наблюдается сильное влияние метеорологических условий. Ниже поверхностного слоя с увеличением глубины температура медленно снижается. В этой более устойчивой области, называемой главным термоклином, могут проявляться сезонные колебания. Температура глубинных вод, находящихся ниже главного термоклина, постоянна и обычно остается в пределах 0—4° С. Отметим, что последнее значение соответствует температуре максимальной плотности чистой воды.

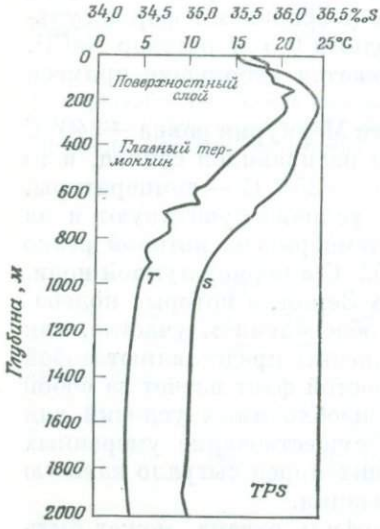
---

[1] Условные обозначения и символы, применяемые в настоящей книге, а также коэффициенты пересчета приведены в табл. А.1 приложения.

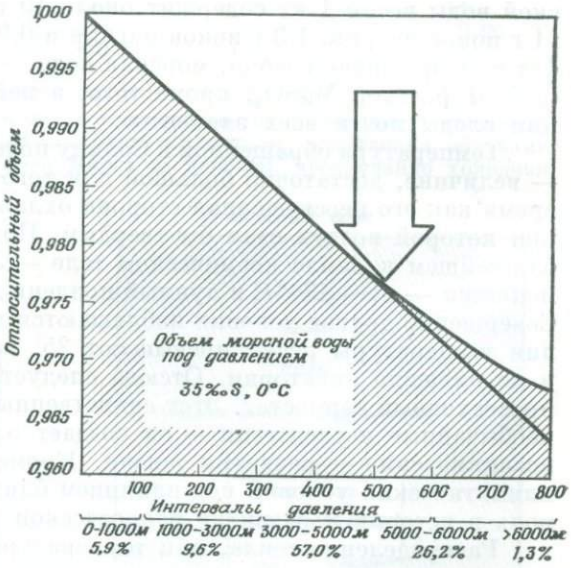
[2] На фиг. I.3 приведен также профиль солености. Понятие солености подробно рассматривается в гл. 4. Здесь же отметим, что она может быть выражена общим весом солей в граммах, содержащихся в одном килограмме морской воды.

Однако самая необычная и отличительная особенность моря как химической среды заключается в существовании гидростатического давления. Хотя наблюдаемые здесь давления малы в сравнении с теми, которые могут быть в настоящее время получены в лабораторных условиях, они, безусловно, кажутся внушительными, поэтому автор будет называть их высокими. Давления, которые могут встретиться в море, изменяются от 1 атм на его поверхности до 1000 атм в самых глубоких океанических впадинах. На фиг. I.4 вдоль оси абсцисс показана в процентном выражении площадь, занимаемая океанами Земли (за исключением окраинных морей), с соответствующими значениями глубин и давления.

Океаны — это активно действующая система, принципиально не слишком отличающаяся от реактора или газопромывателя, применяемых при заводских химических процессах. Океаны перемешиваются приливами и отливами, течениями и водоворотами, восходящими и нисходящими потоками.



Ф и г. I.3. Типичные профили температуры и солености.



Ф и г. I.4. Относительный объем морской воды как функция давления и площадь (%), занимаемая океанами (с соответствующими интервалами глубины и давления).

Каждый час огромные объемы воды вносятся реками, атмосферными осадками и тающими льдами, и такие же огромные объемы удаляются из океанов при испарении и замерзании. Океаны непрерывно размывают континенты и насыщают водой небеса.

На первый взгляд условия, характеризующие морскую среду, могут показаться мягкими. Однако каждое из этих условий способствует образованию системы фантастически сложной и потому замечательной. Вода сама по себе, как мы увидим, безусловно, самое необычное и сложное вещество, известное человеку; она аномальна во всех своих физико-химических свойствах. Хотя NaCl может быть отнесен к «нормальным» электролитам типа 1 : 1, его концентрация в морской воде превышает тот уровень, для которого такое упрощенное представление справедливо. Существующие теории водных растворов электролитов применимы только к разбавленным растворам, в которых ионы «видят» только молекулы воды и не взаимодействуют между собой. При повышении концентрации электролита межионное взаимодействие играет все возрастающую роль, и ситуация становится все более и более сложной.

Концентрация 0,5 *M* принадлежит той области концентраций, в которой межионное взаимодействие начинает становиться заметным. Следующий компонент морской воды, $MgSO_4$, по содержанию уступающий только NaCl, подобно некоторым другим электролитам типа 2 : 2, образует комплексное соединение с ближайшими к нему молекулами воды. Свойства этого комплекса проявляются в таких несоизмеримых явлениях, как аномальное поглощение звука в морской воде и специфическое физиологическое действие этой соли.

И наконец, для морских глубин характерны низкие температуры и высокие давления. Структура чистой жидкой воды настолько сложна, что наиболее современные экспериментальные и теоретические методы бессильны расшифровать ее, но, мало того, эта структура изменяется под влиянием частиц растворенного вещества или вблизи поверхностей раздела и зависит от температуры и давления. Как будет показано ниже, в настоящее время появляется, по-видимому, все больше и больше доказательств того, что в структуре воды происходят важные и малопонятные изменения именно при тех значениях температуры и давления, которые представляют интерес для океанографии.

В свете рассмотренных фактов автор, не опасаясь того, что его упрекнут в преувеличении, может повторить, что морские глубины — это самая удивительная, самая таинственная область Вселенной.

Часть I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

465



ГЛАВА 1

Структура жидкой воды

1. ВВЕДЕНИЕ

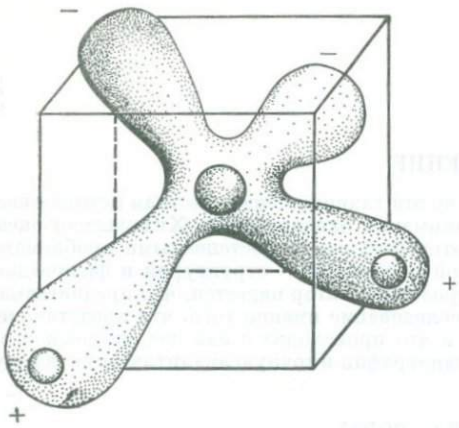
Океаны состоят из воды. Как ни странно, но эта главная общеизвестная истина океанографии, по-видимому, часто ускользала от внимания океанографов. Химическая океанография занималась в большинстве случаев относительно второстепенными проблемами и явно пренебрегала наиболее фундаментальной проблемой — структурой и физической химией жидкой воды и водных растворов электролитов. Автор надеется, что предлагаемая работа исправит этот недостаток. Детальное исследование именно того, что представляет собой морская вода на молекулярном уровне и что происходит с ней под микроскопом, явится первым шагом на пути превращения океанографии в точную аналитическую науку.

2. МОЛЕКУЛА ВОДЫ

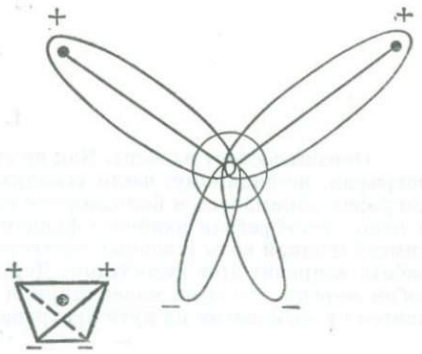
Наши представления о форме молекулы воды основываются главным образом на исследовании ее газообразного состояния. Однако нет основания полагать, что в жидкости структура молекулы существенно иная.

С современных позиций электронное облако молекулы воды имеет вид усеченного четырехлопастного винта, который может быть размещен в неправильном кубе. Атом кислорода оказывается при этом в центре, а два атома водорода — в противоположных углах одной из граней куба (фиг. 1.1). Угол H — O — H составляет 104°31′ [51, 12], а не 109,5°, как в правильном тетраэдре. Два из восьми электронов атома кислорода находятся вблизи его ядра, два других связаны с атомами водорода, а две неподеленные пары электронов образуют ветви, протягивающиеся к противоположным углам той грани куба, которая находится против грани, занятой атомами водорода. Эти ветви электронного облака представляют для нас особый интерес, так как, являясь областями сосредоточения отрицательных зарядов, они притягивают положительно заряженные атомы водорода соседних молекул и обеспечивают связь между молекулами воды. Расстояние O — H для молекулы воды в газовой фазе составляет 0,9568 Å и несколько увеличивается во льду, достигая 0,99 Å. Спектроскопию воды изучал Герцберг [35], а Мулликен [54], Леннард-Джонс и Попл [48] для выяснения ее электронной структуры применили метод молекулярных орбиталей. Более точно, чем с помощью электронного облака (фиг. 1.1), молекулу воды можно изобразить в виде группы электронных орбиталей (фиг. 1.2). В свободном атоме кислорода электронная конфигурация L-слоя такова: $(2s)^2$ $(2p_z)^2$ $(2p_y)$ $(2p_x)$; при этом плотность заряда $(2s)^2$ пары электронов распределена по сфере около внутренней электронной оболочки, а плотность заряда $(2p_z)^2$, $2p_y$ и $2p_x$ электронов распределяется симметрично около взаимно перпендикулярных осей x, y и z. При связывании двух атомов водорода $2p_y$- и $2p_x$-орбиталями угол 90° увеличивается вследствие электростатического отталкивания, и это возмущение приводит к увеличению гибридизации. Валентный угол, соответствующий минимуму потенциальной энергии молекулы, при участии s-электронов в валентном электронном состоянии, как и угол между осями, проходящими через максимальную плотность заряда, увеличивается. Гибридизация p- и s-состояний также благоприятствует перераспределению заряда на двух неподеленных парах электронов атома кислорода, способствуя их несимметричному удалению от ядра кислорода в сторону от протонов.

Несмотря на то что углы связи и расстояния в молекуле воды хорошо известны, вопрос о точном распределении заряда остается не вполне решенным. Бьеррум [6], рассматривая свойства льда, использует положительный заряд ядра полностью и полагает, что ядра водорода сильно экранированы,

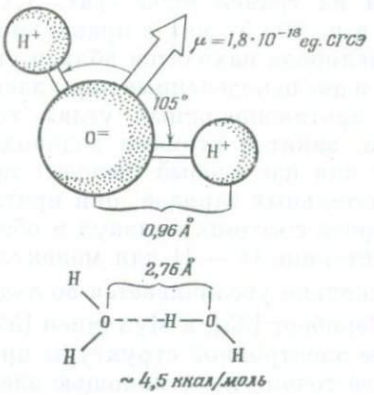


Фиг. 1.1. Электронное облако молекулы воды.



Фиг. 1.2. Электронные орбитали молекулы воды.

тогда как, например, Вервей [79] предполагает несколько иное распределение заряда. В любом случае важно, что распределение заряда обусловливает большой дипольный момент молекулы, который составляет $1{,}84 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ. Этот важный параметр, а также угол и длина связи схематически показаны на фиг. 1.3. Насколько важны эти характеристики? Если бы молекулы воды не имели отрицательно заряженных ветвей электронного облака и дипольных моментов, они не смогли бы взаимодействовать, «океаны» Земли были бы газообразными, и не было бы жизни!



Фиг. 1.3. Схематическое изображение структурных особенностей молекулы воды и водородной связи.

3. ТЕОРИИ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Ранее упоминалось, что жидкая вода аномальна во всех своих физико-химических свойствах. В табл. 1.1, взятой из классической работы «The Oceans» Свердрупа, Джонсона и Флеминга, приводятся некоторые из этих свойств и их значение[1].

Рассмотрим одно из типичных свойств — температуру, при которой происходит фазовый переход. Точки плавления гидридов VI A периодической системы (табл. А.2 в приложении) возрастают с увеличением молекулярного веса от H_2S к H_2Se и H_2Te (фиг. 1.4). Исключение из этого правила составляет H_2O, которая имеет наименьший молекулярный вес из указанных соединений, и однако не плавится даже при —60° С — наиболее высокой из точек плавления для других гидридов этой группы. Еще более разительная аномалия отмечается для точек кипения. Любое разумное сравнение с соединениями-аналогами воды приводит к выводу, что она должна быть газообразной при комнатной температуре, а в действительности ее температура кипения более

[1] Другие таблицы свойств воды приведены в приложении.

Таблица 1.1

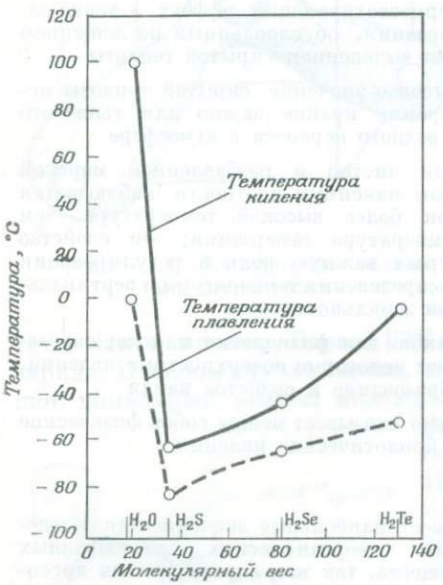
Аномальные физические свойства жидкой воды по Свердрупу, Джонсону и Флемингу [76]

Свойства	Сравнение с другими веществами	Роль в физических и биологических явлениях
Теплоемкость	Наиболее высокая среди всех твердых и жидких веществ, за исключением NH_3	Уменьшает пределы температурных колебаний; перенос тепла водными течениями очень велик; способствует сохранению постоянной температуры тела
Скрытая теплота плавления	Наиболее высокая, за исключением NH_3	Термостатирующий эффект в точке замерзания, обусловленный поглощением или выделением скрытой теплоты
Скрытая теплота испарения	Наиболее высокая из всех веществ	Высокое значение скрытой теплоты испарения крайне важно для теплового и водного переноса в атмосфере
Тепловое расширение	Температура максимальной плотности уменьшается с повышением солености; для чистой воды равна 4° С	Для чистой и разбавленной морской воды максимум плотности наблюдается при более высокой температуре, чем температура замерзания; это свойство играет важную роль в регулировании распределения температуры и вертикальной зональности озер
Поверхностное натяжение	Наиболее высокое из всех жидкостей	Важно для физиологии клетки; определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли
Растворяющая способность	Как правило, растворяет большинство веществ и в больших количествах, чем другие жидкости	Явно связывает между собой физические и биологические явления
Диэлектрическая постоянная	Для чистой воды — наиболее высокая из всех жидкостей	Имеет наибольшее значение для поведения неорганических растворенных веществ, так как определяет их диссоциацию
Электролитическая диссоциация	Очень мала	Нейтральное вещество, но все же содержит H^+ и OH^- ионы
Прозрачность	Относительно велика	Сильно поглощает лучистую энергию в инфракрасной и ультрафиолетовой областях; в видимой части спектра отмечается относительно малое избирательное поглощение, поэтому «бесцветна»; особенности поглощения важны для физических и биологических явлений
Теплопроводность	Наиболее высокая из всех жидкостей	Основную роль играет в процессах малого масштаба, например в тех, которые происходят в живых клетках, но для молекулярных процессов оказывается гораздо важнее, чем вихревая проводимость

чем на 160° выше, чем следовало бы быть! Несомненно, здесь проявляется нечто необычное. Молекулы воды в жидкости не разъединяются так легко, как должны были бы, что-то препятствует их переходу в пар, и они остаются вместе. Сила, которая связывает молекулы воды, водородная связь, изучена довольно хорошо и будет рассмотрена несколько позднее. Геометрическая конфигурация — способ, по которому молекулы воды связаны между собой в жидком состоянии,— представляет особую проблему. Структура жидкой воды неизвестна, хотя существование такой структуры было признано еще

в 1884 г. [8] и она являлась предметом интенсивных научных исследований в течение более чем тридцати лет.

Водяной пар не имеет структуры. Он состоит в основном из мономерных молекул воды, редко встречающихся димеров и, видимо, очень редких тримеров. Заряженные ассоциаты типа $H_9O_4^+$ образуются, по-видимому, под действием электрического поля в водяном паре при низких давлениях [1]. В твердом состоянии — в виде льда — вода может быть в высокой степени упорядочена; ее структура охарактеризована достаточно хорошо и будет описана ниже. Основные трудности вызывает промежуточное жидкое состояние, и здесь мы имеем дело не с одной, не с двумя, не с несколькими, а со многими теориями структуры воды, которые продолжают появляться с угрожающей скоростью [1]. Нужно искать выход, и не оттого, что эти теории несовершенны, но потому, что многие из них удачны. Создавшееся положение было охарактеризовано Фрэнксом и Ивсом [30], которые писали: «Напряженные усилия последних лет привели к нагромождению частично удачных и взаимно исключающих одна другую моделей; вполне вероятно,что, несмотря на имеющиеся затруднения, многие их положения могут быть приняты и в конечном счете сведены воедино». Невозможность определить структуру воды с помощью современных эффективных методов исследования, позволивших разобраться в структуре таких чрезвычайно сложных биомолекул, как ДНК и миоглобин, должным образом предупреждает нас о том, что мы имеем дело с необычайно сложной системой. В настоящее время область исследования структуры воды полна неясностей и противоречий. Поэтому следует оговориться, что многое из того, о чем пойдет речь ниже, носит умозрительный и предварительный хафактер.



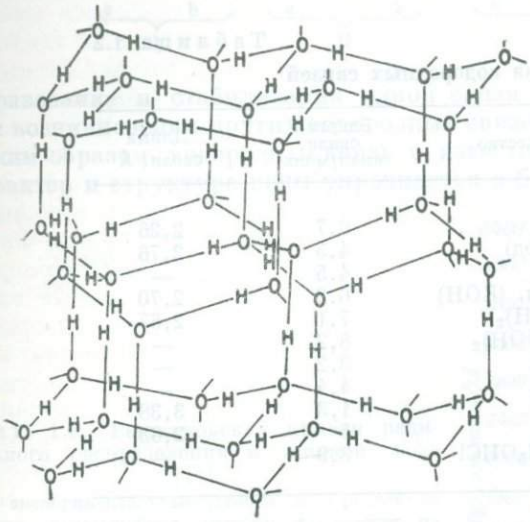
Фиг. 1.4. Температуры фазовых переходов гидридов VIA группы периодической системы элементов [37].

Модели структуры жидкой воды разделяются на два типа — в одних теориях структура воды рассматривается, как однородный континуум, в других моделях предполагается существование смеси различных структур, но в обоих случаях в качестве отправной точки используется структура твердого состояния. В соответствии с этим рассмотрим структуру льда-I_h — обычную форму льда, существующую при атмосферном давлении. Структура льда-I_h, как следует из результатов ее изучения методами рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов [14, 3, 86, 67, 9], представляет собой гексагональную систему (фиг. 1.5), в которой атомы кислорода расположены

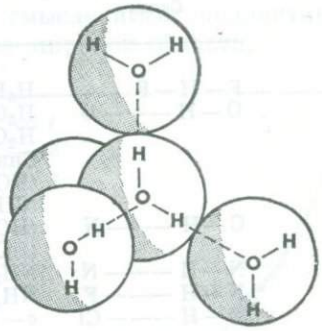
[1] Современные обзоры теорий о структуре воды см. в работах: R. A. Horne, Surv. Progr. Chem., 4, 1, 1968; J. L. Kavanau, Water and solute — Water Interactions, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964; O. Y. Samoilov, Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions, Consultants Bureau, New York, 1965 (перевод русского издания Изд-во АН СССР, М., 1957); E. Wicke, Angew. Chem., 5, 106, 122, 1966.

См. также О. Я. Самойлов, Т. А., Носова, Журнал структурной химии, 6, 798, 1965; W. Drost-Hansen, in Equil. Concepts Natur. Water Systems, Advan. Chem. Ser., № 67, 1967; А. М. Блох, в сб. «Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций», вып. 2, 15, М., 1971.— *Прим. ред.*

так же, как атомы кремния в структуре тридимита. Соответствие этих двух решеток играет важную роль при гидратации некоторых силикатных минералов [49]. Каждый атом кислорода в структуре льда связан водородными

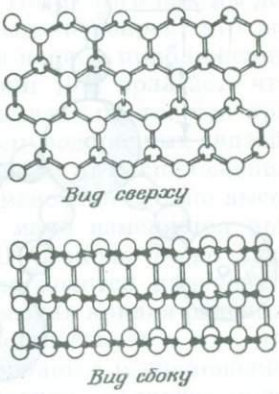


Фиг. 1.5. Расположение кислородных центров в структуре льда-I_h [3].



Фиг. 1.6. Тетраэдрическое окружение молекулы воды в решетке льда-I_h.

связями с четырьмя другими атомами кислорода, которые располагаются по тетраэдру на расстоянии 2,76 Å от центрального атома кислорода (фиг. 1.6). Атомы водорода находятся на прямой, соединяющей центры атомов кислорода двух соседних молекул воды (эта прямая и является водородной связью), но расположены ближе к одному атому кислорода, чем к другому. Можно представить, что атомы кислорода образуют слоистую сетку изогнутых гексагональных колец, в которой каждый слой зеркально отражает соседний с ним слой. Вероятно, это нагляднее показано на более схематичной фиг. 1.7, чем на фиг. 1.5. Фокс и Мартин [25] рассчитали расстояние между атомами кислорода (r) для льда, основываясь на его плотности при 0° С, равной 0,9168 г/см³. Принимая во внимание, что тридимитоподобная структура содержит $3\sqrt{3}/8\ r^3$ молекул воды в 1 см³ льда, они получили значение около 2,77 Å, хорошо согласующееся с расстоянием 2,76 Å, которое было измерено рентгеновским методом в отмеченных выше работах.



Фиг. 1.7. Схематическое изображение структуры льда-I_h [13].

По-видимому, мнение большинства авторов заключается в том, что атомы водорода в решетке льда испытывают различные перемещения [1], и их движения положены в основу современных теорий диэлектрических свойств льда и его проводимости. В то же время измерения методом ядерного магнитного резонанса, проведенные на монокристаллах тяжелого льда (D_2O), обнаруживают лишь небольшую амплитуду колебаний атомов водорода и отсутствие тормозящего вращения или переноса

[1] Хороший научно-популярный обзор см. в работе: L. K. Runnels, Sci. Am., 215, 118, 1966.

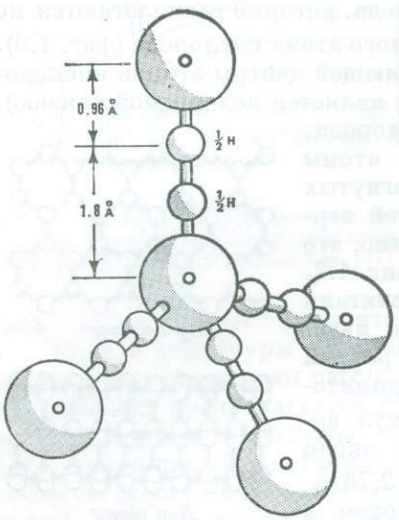
атомов водорода [81]. Автор считает, что представление о процессах переноса во льду гораздо более несовершенно, чем нас пытаются убедить некоторые авторы.

Таблица 1.2

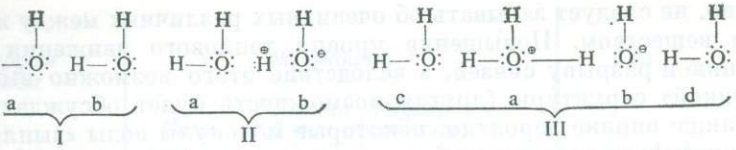
Свойства водородных связей

Связь	Вещество	Энергия связи, ккал/моль	Длина связи, Å
F—H—F	H_6F_6	6,7	2,26
O—H——O	H_2O (лед)	4,5	2,76
	H_2O_2	4,5	—
	Спирты, (ROH)	6,2	2,70
	$(HCOOH)_2$	7,1	2,67
	$(CH_3COOH)_2$	8,2	—
C—H——N	$(HCN)_2$	3,2	—
	$(HCN)_3$	4,4	—
N—H——N	NH_3	1,3	3,38
N—H——F	NH_4F	5	2,63
O—H——Cl	o—C_6H_5OHCl	3,9	—

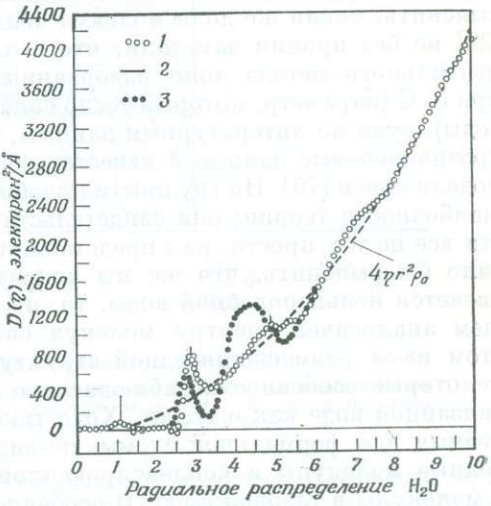
Силой, которая с удивительной прочностью связывает молекулы воды, является водородная связь (фиг. 1.3). Образование связи при помощи атомов водорода свойственно не только воде, но и другим соединениям; некоторые характерные значения силы и длины связей, взятые у Полинга [64], приведены в табл. 1.2. Заметим, что более сильные связи проявляют тенденцию быть и более короткими. Энергия водородной связи занимает промежуточное положение между энергиями связей, которые образованы слабыми вандерваальсовыми силами (около 0,6 ккал/моль), и энергиями типично ионных связей (десятки ккал/моль). С помощью рентгеновских измерений невозможно определить положение атомов водорода в структуре льда. Тем не менее Барнс допустил [3], что они находятся посередине между двумя атомами кислорода. Впоследствии Полинг (1939 г.) выдвинул предположение, что имеются два предпочтительных положения атома водорода между двумя атомами кислорода, на расстоянии около 0,96 Å от одного атома кислорода и 1,81 Å от другого. При этом атом водорода совершает скачки от одного атома кислорода к другому таким образом, что каждое положение можно считать принадлежащим как бы половине одного атома водорода (фиг. 1.8). Изучение дифракции нейтронов на порошке тяжелого льда D_2O [86] подтвердило обоснованность модели Полинга. Сила водородной связи в H_2O обусловлена кулоновским взаимодействием полярных молекул и возрастает благодаря увеличению разделения заряда при различных резонансных взаимодействиях, таких, как



Фиг. 1.8. Положение атомов водорода в решетке льда.



Образование и стабилизация одной связи создает благоприятные условия для возникновения других водородных связей с соседними молекулами воды. Таким образом, водородная связь в известном смысле имеет коллективный характер и структура воды упрочняется в более широкой области.



Фиг. 1.9. Рентгеновская кривая радиального распределения в жидкой воде [11].

1 — экспериментальные данные; *2* — расчет на основе льдоподобной модели; *3* — расчет на основе клатратной модели.

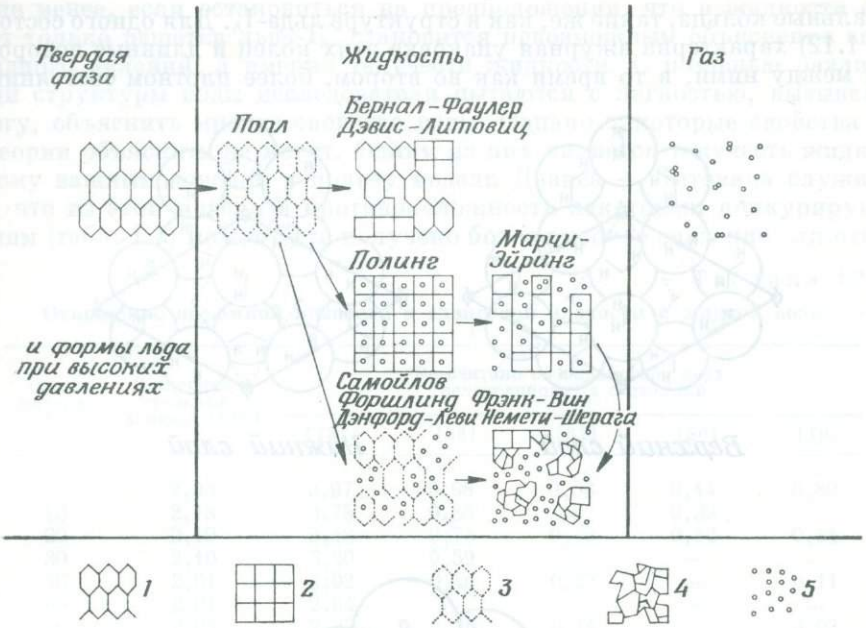
Первый пик — 1,1, второй — 2,88, третий — 4,5 Å при температуре 25 °С.

Возвратимся к вопросу о структуре жидкой воды. После того как мы детально рассмотрели структуру льда-I_h, естественно задать вопрос, что же происходит, когда лед плавится. По-видимому, ответ в первом приближении будет состоять в том, что происходит немногое. Полинг [64] полагает, что малая теплота плавления льда (1,44 ккал/моль) указывает на то, что при плавлении разрывается не более 15% имеющихся во льду водородных связей. Диэлектрическая постоянная вещества зависит в основном от расположения атомов в пространстве и размещения зарядов. Тем не менее аномально высокая диэлектрическая постоянная воды сравнительно мало изменяется при процессах плавления — замерзания, составляя при 0° С около 74 во льду (при сильной зависимости от частоты, на которой проводятся измерения) и 88 в жидкой воде [15]. Подобным же образом рентгеновская кривая радиального распределения для жидкой воды (фиг. 1.9) свидетельствует о том, что при плавлении в воде сохраняется тетраэдрический порядок в расположении молекул и наблюдается лишь очень небольшое изменение «радиуса» молекулы воды [53, 11]. Наконец, рассмотрим такое простое свойство, как плотность жидкой воды. Куб объемом 1 см^3 может содержать $1/\sqrt{32}\,r^3$ плотнейшим образом упакованных сферических частиц с радиусом r, и, если известен молекулярный вес, легко рассчитать плотность «нормальных» жидкостей типа аргона или метана. Однако для жидкой воды, принимая расстояние между центрами молекул 2,9 Å, мы получаем плотность 1,7 г/см^3, что почти вдвое превышает ее действительную плотность [70]. Таким образом, молекулы в жидкой воде, как и во льду, оказываются неплотно упакованными и имеют от 4 до 5 ближайших соседей [11], а не 12, как при плотнейшей упаковке.

Рассмотрение этих вопросов приводит к представлению о том, что структура жидкой воды очень похожа на структуру льда -I_h. Однако, подчеркивая

это сходство, не следует забывать об очевидных различиях между жидкостью и твердым веществом. Повышение уровня теплового движения приводит к ослаблению и разрыву связей, а вследствие этого возможно выплавление более «жидкой» структуры (другая возможность будет обсуждаться ниже) или, что также вполне вероятно, некоторые молекулы воды «выплавляются» из этой структуры и становятся более подвижными. В более поздней гипотезе жидкая вода представляется «смесью» двух или более форм, при этом один тип молекул воды связывается в некую льдоподобную решетку, а другие молекулы «свободны» и не принадлежат этой решетке. Во время подготовки к печати настоящей работы (1967 г.) состояние таких «свободных» молекул воды служило предметом оживленной дискуссии. В первую очередь пытались выяснить, какая же доля молекул воды является «свободной»? Фолк и Форд [22] не без иронии заметили, что в зависимости от примененного экспериментального метода доля разорванных водородных связей в жидкой воде при 0° С (параметр, который тесно связан с количеством «свободных» молекул воды), судя по литературным данным, составляет 3—72%. Они приводят эти противоречивые данные в качестве обоснования для отказа от любого типа модели смеси [75]. Но трудности подобного рода не следует считать следствием ошибочности теории; они свидетельствуют лишь о том, что в действительности все не так просто, как представлялось, и в данном частном случае следовало бы выяснить, что же мы подразумеваем под «свободной» водой. Что касается нельдоподобной воды, то, по мнению специалистов, ее спектр в общем аналогичен спектру молекул свободной, газоподобной воды, но при этом из-за размещения одной структурной решетки в другой появляются некоторые особенности наблюдаемого спектра. Пела и др. [66] говорят о несвязанной воде как о «газе». Хотя такое представление может оказаться полезным для формальной схемы, по-видимому, не следует полагать, что свободные молекулы в конденсированной фазе могут вести себя так же, как и молекулы в газовой фазе. В особенности это относится к молекулам воды, которые, как известно, склонны к разнообразным и сильным межмолекулярным взаимодействиям. В жидкости нет такой молекулы воды, которая «забыла» бы о существовании своих соседей [37]. Безусловно, это утверждение не относится к парообразным молекулам воды, которые могут присутствовать в жидкости [83]. Однако, когда мы говорим о «свободной» воде, особые свойства которой видны из рассмотренных примеров, об этом следует постоянно помнить. Существует промежуточная точка зрения «на свободную» воду как на некоторую «нормальную» жидкость, в которой плавают отдельные участки структуры, окруженные мономерными молекулами. Фрэнкс и Гуд [29] использовали такую модель для оригинального и достаточно убедительного объяснения свойств вязкого течения жидкой воды. Другие условия, ограничивающие движение «свободных» молекул воды в жидкости, рассматриваются в теории Самойлова [73]. Предложенная Самойловым модель водной структуры [1] оказала большое влияние на экспериментальные и теоретические исследования советских ученых и способствовала важным достижениям в области физической химии воды и водных растворов. На фиг. 1.10 мы попытались схематически представить некоторые основные разновидности теории структуры воды, включая и теорию Самойлова. Самойлов подчеркивает, что решетка льда-I_h ажурная и содержит внутри каркаса полости, достаточно большие для того, чтобы в них могли разместиться молекулы воды. При плавлении льда его решетка частично разрушается и эти пустоты заполняются молекулами воды, которые совершили трансляционное перемещение

[1] Автор ссылается только на американский перевод (1965 г.) книги О. Я. Самойлова «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов», которая впервые была издана в Москве (Изд-во АН СССР) в 1957 г. Следует отметить, что модель структуры воды была предложена О. Я. Самойловым еще в 1946 г. (см. Журн. физ. химии, 20, № 12, 1411, 1946).— *Прим. перев.*



Ф и г. 1.10. Основные теории структуры воды [37].

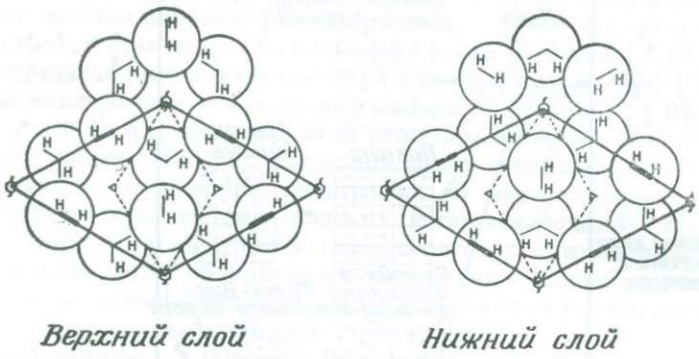
1 — кристаллическая решетка льда-I; *2* — кристаллические решетки, отличающиеся от льда-I; *3* — искаженная или разрушенная решетка льда-I; *4* — беспорядочно связанные молекулы воды; *5* — мономерные молекулы воды.

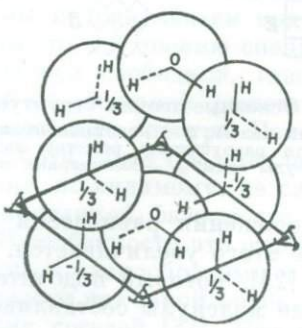
в пустоту из прежнего положения равновесия в каркасе. Плотность при плавлении льда вследствие этого увеличивается. Подобная же модель была предложена Форшлиндом [24], который подсчитал, что в жидкой фазе при 0° С несвязанные пустотные молекулы составляют около 16% общего количества молекул воды.

В другом важном типе моделей смеси нельдоподобная вода рассматривается не в качестве «свободной», а как образующая особую структурную форму. Особый интерес среди них представляет теория Бернала и Фаулера [4], появление которой положило начало современным теориям структуры воды. В соответствии со взглядом этих авторов, которые создали свою гипотезу, основываясь на известных в то время данных о рассеянии рентгеновских лучей жидкой водой, процесс плавления льда сопровождается появлением второго типа решетки — воды-II. Вода-II представляет собой структуру типа кварца (фиг. 1.11). Как и в воде-I, имеющей структуру типа льда — тридимита, молекулы в структуре воды-II имеют четверную координацию, но эта структура отличается более высокой плотностью, равной 1,08 г/см^3, по сравнению с плотностью 0,91 г/см^3 для воды-I. Однако жидкая вода не является простой смесью этих двух форм в обычном понимании; две структурные «формы не являются пространственно разделенными, они повсеместно проникают одна в другую. Жидкость гомогенна, в ней не существует смеси объемов с различными структурами». Позднее Вада [80] опубликовал упрощенную модель смеси, в которой возвратился к представлению о льдоподобном и плотноупакованном состоянии с удельным объемом 0,9334 см^3/г. Он рассчитал, что при 0° С фракция льдоподобной формы воды составляет 0,4 моля.

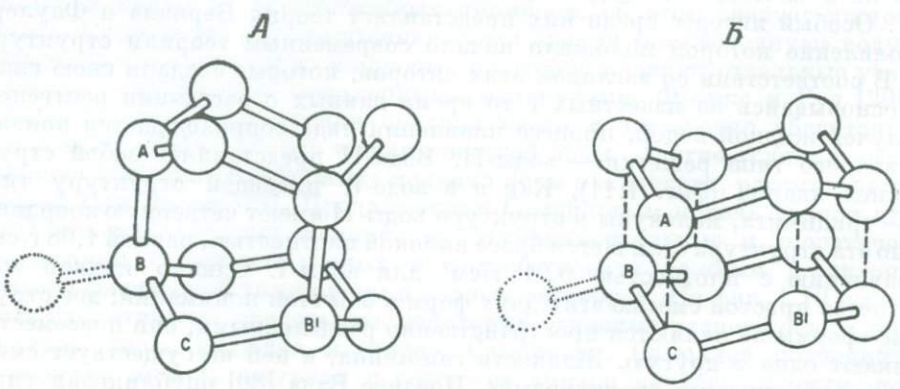
Дэвис и Литовиц [13] заинтересовались структурой воды в связи с исследованием поглощения ею звуковой энергии (этот вопрос специально будет обсуждаться ниже) и предложили еще один вариант смешанной двухструктурной модели (фиг. 1.10). В этой модели обе формы искажены, содержат гек-

сагональные кольца, такие же, как в структуре льда-I_h. Для одного состояния (фиг. 1.12) характерна ажурная упаковка этих колец и длинные водородные связи между ними, в то время как во втором, более плотном состоянии эта





Ф и г. 1.11. Структура воды-I типа льда — тридимита (вверху) и воды-II типа кварца (внизу) [4].



Ф и г. 1.12. Обрамление пустоты в структуре воды [13].

структура сжата до такой степени, что в результате образуется плотноупакованная структура, приближающаяся к объемноцентрированной кубической решетке. Наши представления о структуре воды ставят нас перед дилеммой. Действительно, пока не существует удовлетворительного, прямого и однозначного доказательства того, что в жидкой воде имеются некие особые формы кристаллической решетки, которые отличались бы от решетки льда-I_h.

Тем не менее, если остановиться на предположении, что в жидкости существует только решетка льда-I_h, становится невозможным объяснение вполне очевидного явления, а именно текучести жидкости. С помощью различных теорий структуры воды исследователи пытаются с легкостью, вызывающей тревогу, объяснить многие свойства воды. Однако некоторые свойства воды эти теории объяснить не могут. Одним из них является текучесть жидкости. Поэтому важным доводом в пользу модели Дэвиса — Литовица служит тот факт, что из этой модели в противоположность некоторым конкурирующим теориям (табл. 1.3) может быть получено более высокое значение для отношения объемной вязкости к вязкости сдвиговой, близкое к наблюдаемому в действительности. Обсуждая модель Дэвиса — Литовица, Уолл [82] показал, что из чисто геометрических соображений можно ожидать, что в случае нормальных жидкостей кольца могут быть тесно «посажены», а уникальность структуры воды заключается в том, что необходимое условие образования водородных связей приводит к появлению более открытых колец.

Таблица 1.3

Отношение объемной вязкости к сдвиговой вязкости в жидкой воде

Температура, °С	Экспериментальные данные [69] [1]	Рассчитано из параметров двух релаксационных состояний				
		[13] [2]	[56]	[32]	[80]	[19]
0	2,33	3,97	0,98	0,53	0,44	0,80
10	2,18	3,75	0,86	—	0,39	—
20	2,10	3,48	0,73	0,40	0,32	0,34
30	2,10	3,20	0,59	—	—	—
40	2,01	2,92	0,46	0,23	—	0,11
60	2,01	2,64	—	—	—	—
80	2,04	2,37	0,26	0,14	—	0,03

[1] В квадратных скобках, как и в тексте, заключена ссылка на литературный источник. —*Прим. перев.*

[2] Использовано наименьшее межмолекулярное расстояние 2,8 Å.

Все рассмотренные модели структуры воды относятся к типу моделей смеси; они предполагают наличие по крайней мере двух форм воды, одна из которых представляет собой квазикристаллическую решетку одного типа, а другая образует решетку второго типа либо является относительно «свободной» или несвязанной водой. Довольно часто в литературе уделяется внимание другой важной категории структурных моделей, которые принципиально отличаются от смешанных. Как уже отмечалось выше, эти модели рассматривают воду как однородный и непрерывный «континуум». В них постулируется, что водородные связи при плавлении льда становятся более гибкими и, несмотря на то что эти связи могут быть изогнуты и перекошены, они не разрываются [71]. В подтверждение своей точки зрения сторонники теории континуума ссылаются на полное отсутствие светорассеяния, которое должно было бы наблюдаться в гетерогенной жидкости [55]. Изучение инфракрасных спектров показывает, что «водородные связи в жидкой воде обусловливают распределение интенсивности поглощения, выражаемое широким, пологим и одиночным пиком, который претерпевает некоторые изменения при повышении температуры» [27]. По мнению этих авторов, полученные результаты «...полностью соответствуют моделям структуры жидкой воды, согласно которым предполагается однородный континуум, и одновременно дают веские доказательства против моделей, в которых рассматриваются структурные «смеси»» [22].

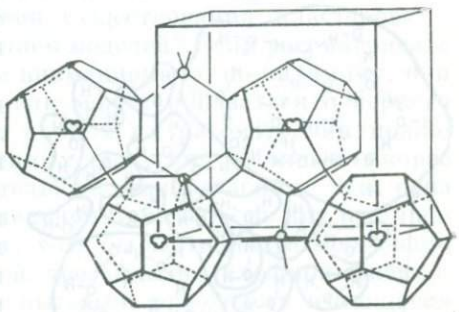
В качестве отправной точки нами использовалась структура льда-I_h. Мы отметили, что при плавлении в структуре воды происходят относительно

небольшие изменения. И, хотя несколько рассмотренных моделей в деталях существенно отличаются одна от другой, все они исходят из того, что в жидкой воде остается определенная доля структуры льда-I_h или нечто очень похожее на нее. Несмотря на то что процесс плавления изображается достаточно просто, относительно противоположного процесса этого сказать нельзя. Вода не любит замерзать. Затвердевая, она переохлаждается на много градусов ниже точки замерзания. Обычно в лабораторной практике работающий с переохлажденными водными растворами скребет стеклянной палочкой по стенке сосуда, надеясь таким способом вызвать появление мельчайших частичек, которые могли бы по форме и размеру явиться центрами кристаллизации. Но если в воде существуют отдельные участки или сетка льдоподобного вещества, то почему бы это вещество не могло послужить в качестве центров кристаллизации или же поверхности, на которой происходит процесс кристаллизации? На этот вопрос мы можем ответить лишь не весьма убедительными рассуждениями: льдоподобные образования имеют меньший размер, чем минимально необходимый для центров кристаллизации, они могут иметь слишком малое время жизни, наконец, они могут быть покрыты пленкой нельдоподобной структуры. Как уже говорилось, эти доводы не вполне убедительны. Кроме того, как будет показано ниже, частицы электролита в непосредственной близости от них способны упрочнять водную структуру. Если же они в действительности окружены своего рода «айсбергом» молекул воды, то почему же частицы электролита растворяются и концентрируются в чистой жидкой фазе предпочтительнее, чем в кристаллической решетке льда? Твердый раствор электролита во льду может быть получен лишь при замораживании жидкости с достаточной скоростью. До тех пор пока мы не узнаем о процессе замерзания значительно больше, чем нам известно сейчас, представление о существовании в жидкой фазе в заметных количествах льдоподобной структуры типа льда-I_h будет вызывать большие сомнения, несмотря на то что оно хорошо объясняет природу других явлений.

К счастью, имеются модели структуры воды другого типа, которые не основаны на утверждении, что в жидкой воде имеется структура именно льда-I_h, и теперь мы рассмотрим эти модели. Быть может, наиболее привлекательной теорией жидкой воды является та, которая предложена в последние годы Полингом [63]. Сотни веществ, коренным образом различающиеся в химическом отношении, применяются при анестезии. Некоторые из этих веществ, например N_2, Ar, Xe, в сущности инертны, поэтому маловероятно, чтобы их анестезирующее действие могло быть следствием специфических химических реакций, происходящих в организме. Но даже инертные вещества образуют гидраты типа $Xe \cdot 5{,}75\ H_2O$, $CHCl_3 \cdot 17H_2O$ и $CHCl_2 \cdot 2Xe \cdot 17H_2O$, и Полинг [63], а также Миллер [52] приписывают обезболивающее действие этих веществ образованию микрокристаллов указанных гидратов в мозговых жидкостях. Такие гидраты представляют собой определенные соединения, которые могут быть выделены и идентифицированы[1]. В их клатратных, или клеткоподобных, структурах рассматриваемый атом или молекула размещается внутри каркаса, образованного водородными связями между молекулами воды и по форме напоминающего геодезический купол в Бакминстер-Фуллере. Такие структуры, а вместе с тем и некоторые положения молекулярной теории общей анестезии, оказалось возможным использовать при создании модели структуры жидкой воды [65]. По этой теории жидкая вода представляется автоклатратной структурой; решетка, состоящая из соединенных одна с другой многогранных клеток, образована водородными связями между молекулами воды, а в полостях внутри клеток размещены заключенные в них, но не образующие связей молекулы воды (фиг. 1.13).

[1] Гидратная природа «кристаллического хлора» была впервые установлена известным химиком Х. Дэйви в 1811 г. и подробно рассмотрена в 1823 г. М. Фарадеем.

Автоклатратная теория структуры воды Полинга была количественно развита Фрэнком и Квистом [27]. Образованный двадцатью молекулами воды пентагональный додекаэдр ограничивает незанятую пустоту диаметром 5 Å. Кроме того, можно предположить существование другого многогранника, в котором свободное пространство достигает 6 Å и более. Такие внутренние пустоты достаточно велики для того, чтобы рассматриваемые молекулы воды могли вращаться достаточно свободно, т. е. эти молекулы, не входящие в кристаллическую решетку, следует считать «свободными» (см. выше). Расчеты, основанные на этой модели, при использовании нескольких простых предположений «могут привести к удовлетворительному описанию *PVT*-свойств воды при сверхкритических температурах и давлениях» [27]. В частности, они могут объяснить два наиболее характерных свойства воды — максимум плотности и структурную сжимаемость. Но, как и в случае других, рассмотренных ранее моделей, которые основаны на предположении о том, что вещество пронизано некой непрерывной квазикристаллической решеткой, текучесть жидкой воды и здесь не находит объяснения. Фрэнк и Квист [27] вышли из затруднений, используя высказанное ранее Фрэнком [28] предположение о «мерцании» структурного каркаса, постоянно происходящем в текущей жидкости: старые связи исчезают, новые появляются. Однако это предположение одновременно ставит нас перед необходимостью постулировать третье «состояние» молекул воды или же согласовать между собой первые два состояния, с тем чтобы описать условия существования молекул воды, которые высвободились при разрушении одного квазикристаллического каркаса и еще не успели войти в другой, образующийся заново. Дальнейшее обсуждение этого «состояния-III», которое, по мнению самих авторов, является «пятном» на их модели, можно найти в обзорной работе [84].



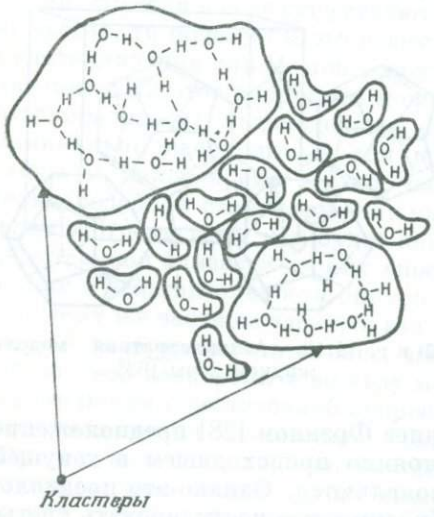
Фиг. 1.13. Автоклатратная модель жидкой воды [63].

Марчи и Эйринг [50] предложили важную теорию структуры воды и рассмотрели структурную модель, которая, по мнению этих авторов, «качественно похожа на более ранние модели Самойлова, Полинга и Дэнфорда — Леви». При плавлении льда-I_h его структура примерно на 20% замещается более плотной формой льда, которая все же сохраняет правильную тетраэдрическую решетку, образованную водородными связями и, вероятно, напоминающую лед-III — твердую фазу, образующуюся при высоких давлениях. Пустоты в этой структуре также увеличиваются и заполняются второй разновидностью молекул воды — вращающимися мономерами, такими же, как в модели Полинга — Фрэнка — Квиста.

Дэнфорд и Леви [11] недавно провели рентгеноструктурное исследование жидкой воды [1]. Радиальное распределение молекул, которое они наблюдали (фиг. 1.9), соответствует тому, которое было получено в более ранних работах Моргана и Уоррена [53] и Брэди и Романова [7]. Полученные ими результаты не подтвердили предположения Полинга о существовании в жидкой воде структуры, состоящей из пентагональных додекаэдров. Они подтвердили модель, подобную модели Самойлова, в которой рассматриваются разрушенный льдоподобный каркас и межузловые молекулы воды. Неудача, которую

[1] Более современные работы этих авторов см.: A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy, Disc. Faraday Soc., 43, 97, 1967; A. H. Narten, A. H. Levy, Science, 165, 447, 1969.— *Прим. перев.*

претерпела клатратная модель при изучении радиального распределения молекул в воде, несколько озадачивает, но не отвергает ее полностью. Несмотря на то что при обычных условиях клатратная структура, по-видимому, присутствует в слишком малых количествах, чтобы повлиять на радиальное распределение рентгеновских лучей, она тем не менее может быть ответственна за так называемые тепловые аномалии, проявляющиеся в свойствах воды при температурах около 30—40° С [29, 27, 16]. Она может также быть преобладающей структурной формой в некоторых участках жидкости, например примыкающих к поверхностям раздела или к гидрофобным ионам, или к отдельным участкам макромолекул [17, 43]. К этой возможности мы вернемся в гл. 3, 11 и 12.



Ф и г. 1.14. Структура жидкой воды в модели мерцающих кластеров Фрэнка — Вина [56].

В настоящее время, по-видимому, у каждого исследователя есть своя излюбленная модель структуры воды (и, конечно, достаточно большие возможности для ее выбора). Автор не является в этом отношении исключением. Модель, которую предпочитает автор и которой мы будем в основном придерживаться при изложении материала настоящей книги,— это модель Фрэнка и Вина [28]. В соответствии с ней жидкая вода представляется конгломератом «мерцающих кластеров», состоящих из соединенных водородными связями молекул, плавающих в более или менее «свободной» воде (фиг. 1.14). Эта теория имеет две важные особенности. Во-первых, она не постулирует существования остатков решетки льда-I_h и детально не уточняет, как именно молекулы воды объединяются в кластеры, полностью избегая тем самым обсуждения вопросов о явлениях переохлаждения, замерзания и текучести. Фрэнк и Вин [28] при описании кластеров применяют термин «льдоподобность» в кавычках, а Немети и Шерага [56], количественно развившие эту модель, настаивают даже на том, что «...модель не нуждается в предположении о существовании определенной квазикристаллической структуры... Тридимитоподобная постройка обычного льда... является только одной из нескольких возможных, почти равноценных структур... Следует заметить, что модель не исключает возможности образования в кластерах более неправильных построек...» Немети и Шерага [56] проявляют крайнюю осторожность при описании «свободной» воды, которая, как мы могли видеть, представляет собой яблоко раздора. Несмотря на то что авторы употребляют выражение «мономерная несвязанная вода», они достаточно осторожны при ее определении и отмечают, что, хотя водородные связи в некластерной воде разорваны, «каждая молекула участвует в сильных диполь-дипольных и лондоновских взаимодействиях с соседними молекулами».

Вторая очень важная особенность модели Фрэнка — Вина — Немети — Шерага заключается в использовании идеи о «мерцающей» природе кластеров. Ранее мы видели, что Фрэнк и Квист [27] использовали эту идею при рассмотрении клатратной модели Полинга, с тем чтобы объяснить текучесть жидкой воды. При обсуждении водородной связи мы также отметили, что образование одной связи создает благоприятные условия для возникновения новых связей, и связь как бы распространяет сама себя через соседние молекулы. Таким образом, образование кластера является кооперативным про-

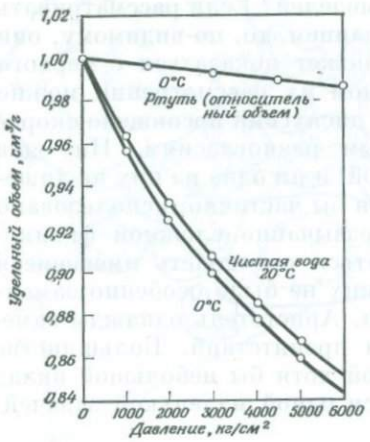
цессом, и поэтому едва ли можно ожидать присутствия в воде димеров, тримеров и других ассоциатов малых размеров, которым отводилась значительная роль в ранних теориях структуры воды [8] и которые недавно вновь пересмотрел Викке [84]. Гераклит высоко оценил бы идею кластеров. Они постоянно существуют в текущей жидкости, непрерывно образуясь и разрушаясь в соответствии со случайными тепловыми флуктуациями на микроучастке жидкости. Фрэнк и Вин [28] определили время полужизни кластера как 10^{-10} —10^{-11} с, что соответствует времени релаксационных процессов в воде. Несмотря на очень небольшую продолжительность, это время все же в 100—1000 раз больше периода молекулярных колебаний, и поэтому «...достаточно большое, чтобы обеспечить заметное время существования кластеров».

Как же следует поступить с таким обилием моделей? Если рассматривать их в качественном отношении и с должным вниманием, то, по-видимому, они не будут выглядеть настолько хаотично, как может показаться с первого взгляда. При внимательном и достаточно полном их рассмотрении можно прийти к выводу, что большинство современных дискуссий посвящено скорее смысловым расхождениям, чем действительным разногласиям. Ни одна из теорий не является вполне удовлетворительной, и ни одна из них не лишена истины. Любое направление может быть, хотя бы частично, использовано для выяснения сущности рассматриваемой чрезвычайно сложной физико-химической системы. Едва ли стоило бы пытаться преодолеть имеющиеся трудности, если бы преодоление некоторых из них не было особенно заманчивым для физической химии океанских глубин. Аристотель однажды заметил, что добродетель связана с преодолением препятствий. Большинство истинных ученых скорее предпочтут внести свой хотя бы небольшой вклад в решение большой проблемы, чем ограничиться одной маленькой задачей.

4. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ ЧИСТОЙ ВОДЫ

Влияние наложенного гидростатического давления на структуру чистой жидкой воды, по-видимому, является более простым вопросом, чем влияние температуры, поэтому вначале обсудим первую проблему. Кластеры Фрэнка — Вина имеют меньшую плотность, чем плотность «свободной» воды, в которую они погружены. Принцип Ле-Шателье, имеющий, как известно, общее значение, гласит, что, если система выведена из равновесия, происходящие в ней изменения направлены таким образом, чтобы компенсировать внешнее воздействие и свести к минимуму отклонение от равновесия. Применяя этот принцип к воде, можно ожидать, что наложение внешнего давления вызовет появление состояния с меньшим удельным объемом и более рыхлые кластерные постройки будут «растворяться», или «плавиться». И действительно, под давлением объем морской воды уменьшается (фиг. I.4 во введении). Имея в виду существование в воде менее плотных участков, можно предположить, что вода должна обладать большей сжимаемостью, чем другие жидкости. Но оказывается, что это не так. Более того, она менее сжимаема, чем многие простые жидкости. При температуре 0° С и давлении 25 атм коэффициент сжимаемости воды равен $53 \cdot 10^{-6}$, тогда как для метанола и этанола он составляет соответственно $79 \cdot 10^{-6}$ и $96 \cdot 10^{-6}$ об. ед./атм. Но такое сравнение некорректно по той причине, что между разветвленными молекулами этих спиртов действуют межмолекулярные силы отталкивания, которые оказывают растягивающее действие на жидкость и увеличивают коэффициент сжимаемости спиртов. Эти силы также ответственны за уменьшение (с повышением молекулярного веса) плотности указанных жидкостей, которая составляет 0,796 г/мл для CH_3OH и 0,7893 г/мл для C_2H_5OH. В истинно же «нормальной» жидкости такое межмолекулярное отталкивание не проявляется, и жидкая ртуть при 0° С действительно имеет значительно меньший

коэффициент сжимаемости, чем вода, а именно $4 \cdot 10^{-6}$ об. ед. /атм. На фиг. 1.15 приведены удельные объемы чистой воды (значения взяты из работы [15]), и для сравнения показан объем жидкой ртути. Вода не только обладает большей сжимаемостью, чем ртуть, но отличается и тем, что зависимость ее удельного объема от давления заметно отклоняется от линейной зависимости. Сопоставление фиг. 1.4 с фиг. 1.15 показывает, что добавка электролита незначительно влияет на сжимаемость воды, но это влияние, несмотря на малую величину, имеет важное значение, и мы более подробно рассмотрим это явление ниже. Однако мы будем разочарованы, если захотим узнать что-либо о структуре воды, изучая зависимость сжимаемости от давления. При температуре около 50° С наблюдается минимум изотермической сжимаемости воды [47], который может быть объяснен структурными перестройками. Но, хотя этот факт, по-видимому, имеет большое значение для биологии, температура минимума превышает тот уровень, который представляет интерес для океанографии.



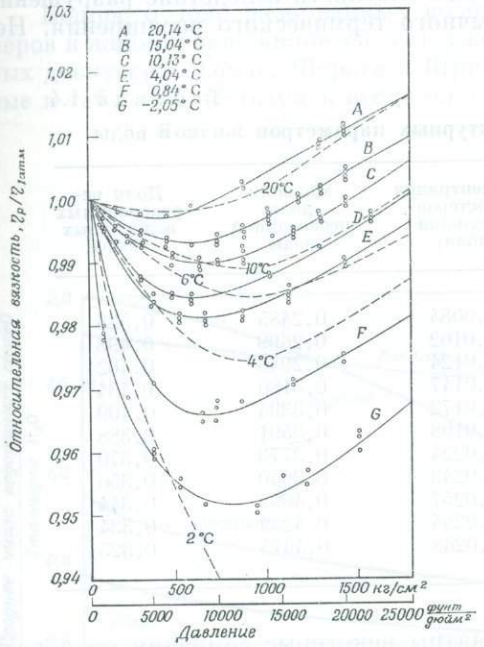
Фиг. 1.15. Сопоставление сжимаемостей чистой воды и ртути.

Подвижность молекул в воде должна очень сильно зависеть от степени их связанности и, следовательно, также от прочности структуры жидкости. Поэтому можно предположить, что изучение вязкости будет полезно для выяснения степени структурированности жидкости. И это предположение оказывается верным. Зависимость вязкости воды от давления проявляет сильную аномальность. Если вязкость «нормальных» жидкостей с увеличением давления повышается, так как молекулы сближаются одна с другой и их движение затрудняется, то вязкость чистой воды или морской воды с соленостью $35^0/_{00}$ (соответственно пунктирные и сплошные кривые на фиг. 1.16) по сравнению со значениями вязкости этих же жидкостей при одной атмосфере с ростом нагрузки сначала уменьшается, затем проходит через минимум и только потом возрастает, как в «нормальном» случае [10, 5, 44, 45]. Повышение температуры, как и увеличение концентрации электролитов, приводит к уменьшению глубины этого минимума (фиг. 1.16). При давлениях более 1000 атм относительная вязкость $\eta_P/\eta_{1\text{атм}}$ с ростом давления повышается, как и должно быть в случае «нормальной» жидкости. К сожалению, очень специфические межмолекулярные взаимодействия, сильно зависящие от молекулярной структуры, играют важную роль во влиянии давления на вязкие свойства жидкостей, и поэтому мы не можем сравнивать поведение воды непосредственно с поведением простых жидкостей. При 20° С и давлении выше 1500 атм барометрический коэффициент относительной вязкости $\Delta(\eta_P/\eta_{1\text{атм}})/\Delta P$ почти равен, но противоположен по знаку барометрическому коэффициенту относительного объема $\Delta(V_P/V_{1\text{атм}})/\Delta P$. Таким образом, вязкость зависит от давления так же, как обратная величина относительного объема [44]. Этот вывод мог бы оказаться случайным, если бы не было указания на то, что при давлениях около 1000—1500 атм кластеры Фрэнка — Вина, находящиеся в жидкой воде, исчезают и вода превращается в простую, неассоциированную, «нормальную» жидкость.

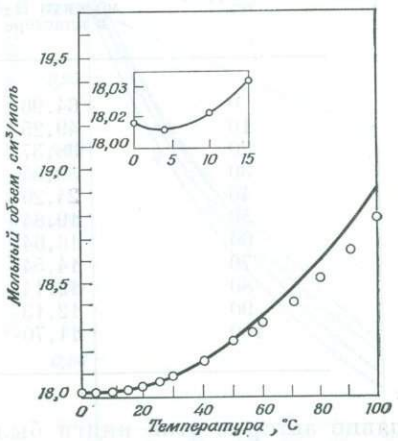
Насколько известно автору, только недавно была предпринята попытка обработать данные о вязких свойствах жидкой воды при высоких давлениях на основе теории структуры воды в применении к теории определяющих структур [46, 20]. Сторонники этого подхода использовали старые экспериментальные данные, полученные Бриджменом для зависимости $\eta_P/\eta_{1\text{атм}}$

от P при 0° С, но, к счастью, хорошо согласующиеся с данными наиболее современных измерений (результаты, полученные при более высоких температурах, не совпадают [44]). Поэтому проведенное в указанных работах сопоставление теоретических и экспериментальных кривых имеет хорошую основу. Авторы объясняют существование минимума одновременным действием двух процессов — уменьшением мольной доли кластеров и сжатием пустот.

Автор настоящей книги рад отметить, что идеи Фрэнкса и Гуда [29] и Фрэнка — Вина — Немети — Шерага нашли свое применение в решении вопроса о вязких свойствах воды при высоких давлениях.



Ф и г. 1.16. Зависимость относительных вязкостей чистой воды (пунктирные линии) и морской воды с соленостью $35^0/_{00}$ (сплошные линии) от давления [44, 45].



Ф и г. 1.17. Температурная зависимость мольного объема жидкой воды, рассчитанного в соответствии с моделью Фрэнка — Вина — Немети — Шерага [57].

Теперь вернемся к вопросу о влиянии температуры на структуру чистой жидкой воды. Наиболее очевидным аномальным явлением, требующим объяснения, является максимум плотности воды при температуре около 4° С (или минимум удельного и мольного объемов, фиг. 1.17). Важное значение этой аномалии не избежало внимания теоретиков, и сторонники разных моделей прилагают все усилия, чтобы так или иначе доказать, что именно их модель предполагает существование указанной аномалии. Следовательно, количественное совпадение теоретических и экспериментальных кривых зависимости P — T не может быть использовано для оценки правильности той или иной теории — все они или действительно соответствуют истинному положению вещей, или же приведены в соответствие с ним. Особенно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых получено в работах ряда исследователей [46, 57]. Структура тяжелой воды D_2O несколько прочнее структуры H_2O, хотя она и более чувствительна к воздействию температуры [77], и вследствие этого температура максимальной плотности при переходе от H_2O к D_2O возрастает от 4° до 11° С. Авторы этой работы показали, что наблюдаемый сдвиг максимума вытекает из обоснованных ими теоретических положений. Следует отметить, что температура максимальной плотности H_2O уменьшается при увеличении давления или при добавлении электролитов.

В классической теории структуры воды, созданной Берналом и Фаулером [4], существование максимума плотности при 4° С объясняется тем, что выше этой температуры преобладающая менее плотная (тридимитоподобная) вода-I заменяется более плотной (кварцеподобной) водой-II, которая становится основной формой структуры. Немети и Шерага [56] предложили более изящное объяснение появления максимума при 4° С; он возникает просто при наложении двух процессов — увеличения плотности вследствие разрушения кластеров и ее уменьшения из-за обычного термического расширения. Не-

Таблица 1.4

Температурная зависимость структурных параметров жидкой воды

Температура, °С	Среднее число молекул H_2O в кластере	Концентрация кластеров (мольная доля)	Мольная доля несвязанной воды	Доля неразорванных водородных связей
0	64,96	0,0084	0,2485	0,528
10	49,25	0,0102	0,2699	0,493
20	38,37	0,0124	0,2948	0,462
30	30,34	0,0147	0,3180	0,434
40	24,29	0,0172	0,3394	0,409
50	19,84	0,0198	0,3591	0,388
60	16,64	0,0224	0,3773	0,370
70	14,54	0,0243	0,3940	0,356
80	13,14	0,0257	0,4095	0,344
90	12,13	0,0264	0,4239	0,334
100	11,70	0,0268	0,4375	0,325

давно автором этой книги были высказаны некоторые сомнения по поводу такого толкования; оно может оказаться слишком простым. Вблизи 4° С появляются тревожные признаки сложных явлений. Например, для энергетических свойств ионного переноса в морской воде (электропроводности) также обнаруживается максимум вблизи 4° С [39, 40, 41], но для энергетических характеристик водного переноса (вязкого течения) максимум не обнаруживается, если не приложено давление [42, 44], а наклон кривой зависимости $\eta_P/\eta_{1атм}$ от T при температуре около 4° С резко изменяется. Эти трудно объяснимые факты побудили автора настоящей книги выдвинуть ряд возражений против представления об определенном структурном переходе вблизи рассматриваемой температуры.

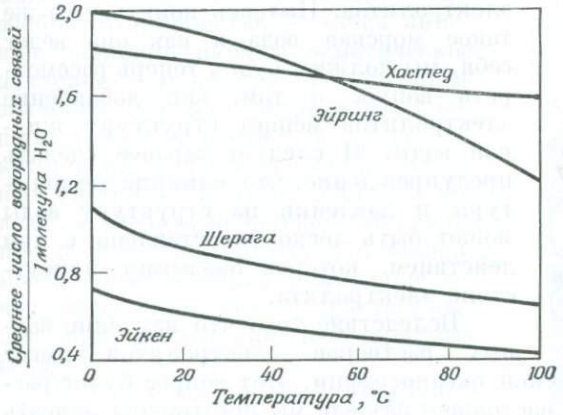
Кроме максимума плотности при 4° С, отклонения от линейной зависимости в свойствах воды были также обнаружены при других значениях температуры и объяснялись структурными переходами высшего порядка, но реальность отмеченных явлений в настоящее время спорна, и мы исключим их из дальнейшего рассмотрения [1].

Основу количественного анализа модели мерцающих кластеров Фрэнка — Вина, проведенного Немети и Шерага [56], составляет расчет различных структурных параметров воды в интервале температур 0—100° С (табл. 1.4). Кроме параметров, приведенных в табл. 1.4, они рассчитали также температурную зависимость мольных долей пяти разных состояний молекул воды: не образующих связей, образующих одну, две, три связи и тетраэдрически связанных молекул. В табл. 1.4 приведены некоторые очень важные характеристики. Во-первых отмечено, что одновременно с уменьшением размеров

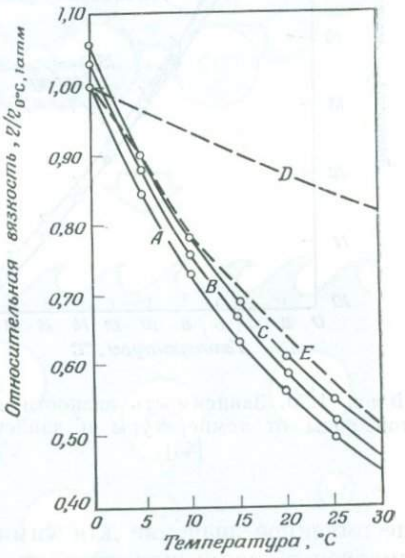
[1] Интересующиеся этим вопросом более подробно могут найти соответствующие ссылки в работах Фолка и Келла, а также Дрост-Хансена [23, 16].

кластеров растет их концентрация. Таким образом, повышение температуры влияет не только на «плавление», или растворение, кластеров, но и на увеличение их числа. Во-вторых, при увеличении температуры от 0 до 100° С доля неразорванных водородных связей уменьшается всего лишь с 0,528 до 0,325, удивительно мало меняясь во всем интервале между точками плавления и кипения. Другими словами, жидкая вода все еще заметно структурирована даже при температуре кипения.

Вопрос о доле разорванных водородных связей и концентрации мономеров в жидкой воде является, как уже отмечалось, темой многих современных дискуссий. Томас, Шерага и Шриер [77] пересчитали данные, приведенные в табл. 1.4, пользуясь несколько иными исходными предпосылками, но



Ф и г. 1.18. Среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды, как функция температуры в соответствии с различными моделями структуры жидкой воды [84].



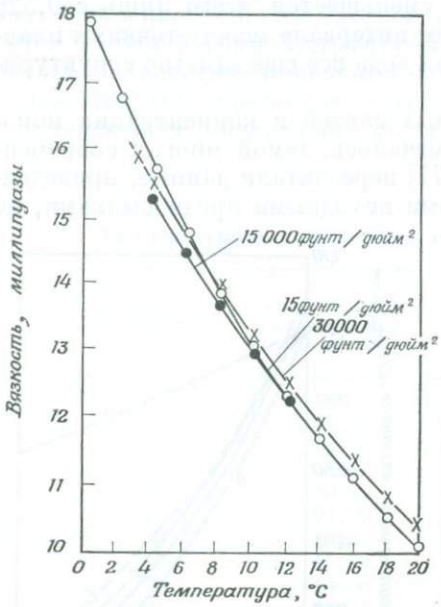
Ф и г. 1.19. Относительное изменение вязких свойств и характеристик кластерной модели [38].

A — чистая вода; *B* — морская вода, 20‰; *C* — морская вода, 40‰; *D* — относительное число неразорванных водородных связей; *E* — относительный размер водных кластеров.

получили почти те же результаты. На фиг. 1.18, заимствованной у Викке [84], приведены результаты оценки среднего числа водородных связей на одну молекулу H_2O, полученные на основе различных теорий. Несмотря на то что эти данные плохо согласуются, очевидно уменьшение степени структурированности воды (или же доли водородных связей) с повышением температуры. Поэтому, даже учитывая вышеизложенное, автор считает возможным доверять данным, приведенным в табл. 1.4. Они не лишены физического смысла и, кроме того, определяемые этими величинами характеристики процессов переноса в жидкой воде, такие, как электропроводность и вязкость, прекрасно согласуются с соответствующими размерами кластеров (фиг. 1.19) [39, 40, 41]. Таким образом, хотя, по-видимому, никто не знает точно, что означают параметры, приведенные в табл. 1.4, можно почти не сомневаться в том, что они или параметры, пропорциональные им, отражают реальные условия, получаемые в жидкой воде, которые в свою очередь способны привести к интересным феноменологическим выводам.

Выше было показано, что изучение вязкости позволяет понять, как давление влияет на жидкую воду. В дополнение к этому можно сказать, что

оценка влияния температуры на вязкость (фиг. 1.20) подтверждает уже сделанный вывод: уменьшение вязкости с повышением температуры показывает, что введение тепловой энергии в воду приводит к разрушению участков ее структуры.



Фиг. 1.20. Зависимость вязкости чистой воды от температуры и давления [44].

5. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

До сих пор наше исследование ограничивалось рассмотрением вопросов о структуре чистой воды и о воздействии различных внешних факторов на эту структуру. Но, как мы хорошо знаем, вода океанов далеко не чистая. Грубо говоря, она представляет собой умеренно концентрированный водный раствор электролитов. Пытаясь понять, что же такое морская вода и как она ведет себя, мы должны будем теперь рассмотреть вопрос о том, как добавление электролитов меняет структуру жидкой воды. И следует заранее сделать предупреждение, что влияние температуры и давления на структуру воды может быть легко сопоставлено с тем действием, которое оказывает присутствие электролита.

Вследствие того что изучение водных растворов электролитов имеет несомненное значение для химической океанографии, этот вопрос будет рассмотрен в следующем порядке. В настоящем разделе мы попытаемся описать (в большинстве случаев качественно) действие добавляемого электролита на структуру воды, используя образные представления, на атомно-молекулярном или микроскопическом уровне. В гл. 2 мы намерены вновь рассмотреть этот вопрос в количественном, термодинамическом, макроскопическом аспекте и дать необходимую основу для практических вычислений изменения свойств морской воды в зависимости от температуры, давления и солености. И наконец, в гл. 3 наше представление дополнится описанием структуры воды вблизи растворенных частиц.

А теперь приготовим «упрощенную» морскую воду. Для приготовления морской воды с концентрацией соли 0,50 m (заметим, что концентрация выражена в моляльных, а не молярных единицах) возьмем половину грамм-молекулы, или 29,22 г NaCl, и растворим ее в 1000 г чистой воды. Поступая таким образом, мы можем модулировать любые необычные явления, которые могут явиться ключом к разгадке того, как реальный электролит взаимодействует с реальной водой и изменяет структуру и свойства последней. Растворение электролита в воде сопровождается изменением теплосодержания (или энтальпии). Конкретная величина этого изменения зависит от температуры и конечной концентрации растворяемого вещества в образовавшемся растворе. Подробно этот вопрос рассмотрен в следующей главе, здесь же достаточно сказать, что в указанном случае поглощается приблизительно 0,6 ккал. Описываемый тепловой эффект может служить доказательством того, что процесс растворения сопровождается образованием и разрушением химических связей. Ионы натрия и хлора, находящиеся в кристаллической решетке твердого NaCl (фиг. 1.21), очень прочно связаны, и наблюдаемое поглощение

энергии показывает, что энергия, освобождающаяся при образовании новых связей между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя, не полностью компенсирует то количество энергии, которое необходимо для разрушения межионных связей $Na^+ — Cl^-$ в кристалле.

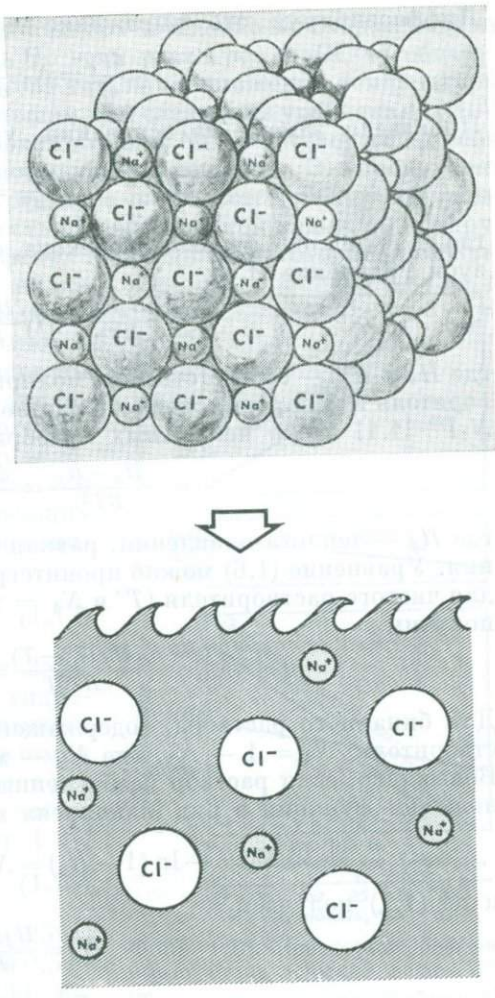
Если мы охладим нашу «морскую воду», не допуская ее переохлаждения, то обнаружим, что в отличие от чистой воды она не замерзает при 0° С, и нам придется охладить наш раствор до —1,85° С, чтобы он закристаллизовался. Подобно этому, мы обнаруживаем, что другие, так называемые обобщенные свойства — точка кипения, давление пара и осмотическое давление — тоже приобретают иные значения. Здесь мы встретились с общим для всех растворов явлением, которое наблюдается не только в водных системах, и автор считает полезным сделать небольшое отступление и вывести формулу для зависимости, описывающей понижение точек замерзания жидких растворителей при добавлении растворяемых веществ.

В точке замерзания твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, и, следовательно, для них должно наблюдаться одно и то же давление пара (фиг. 1.22). Кривая давления пара твердой фазы (P_s на фиг. 1.22) круче, чем кривая давления пара чистого растворителя (P°), вследствие того что теплота сублимации твердого вещества больше, чем теплота испарения жидкости. Две кривые, P_s и P°, пересекаются в точке замерзания чистой жидкости при температуре T°. Добавление растворяемого вещества понижает давление пара чистого растворителя. Для разбавленных растворов в соответствии с законом Рауля

$$P = N_1 P^\circ, \qquad (1.1)$$

где N_1 — мольная доля растворителя в растворе. В точке замерзания в связи с условием равновесия

$$P_s = P = N_1 P^\circ. \qquad (1.2)$$



Ф и г. 1.21. Растворение хлорида натрия.



Ф и г. 1.22. Понижение точки замерзания.

Дифференцируя это выражение по температуре, получим

$$\frac{dP_s}{dT} = N_1 \frac{dP^\circ}{dT} + P^\circ \frac{dN_1}{dT}. \tag{1.3}$$

Произведя замену на основании уравнения Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{HP}{RT^2}, \tag{1.4}$$

где H — теплота фазового перехода, отнесенная к 1 молю вещества, преобразуем уравнение (1.3);

$$\frac{H_s P_s}{RT^2} = N_1 \frac{H_v P^\circ}{RT^2} + P^\circ \frac{dN_1}{dT}, \tag{1.5}$$

где H_s и H_v — соответственно молярные теплоты сублимации твердого растворителя и испарения жидкого растворителя. Замена P_s на равную величину $N_1 P^\circ$ [1.1] после несложных преобразований приводит к уравнению

$$\frac{H_s - H_v}{RT^2} = \frac{d \ln N_1}{dT} = \frac{H_f}{RT^2}, \tag{1.6}$$

где H_f — теплота плавления, равная разности теплот сублимации и испарения. Уравнение (1.6) можно проинтегрировать в пределах между значениями для чистого растворителя (T° и $N_1 = 1$) и для раствора (T и N_1), в результате получим

$$\frac{H_f (T^\circ - T)}{RT^\circ T} = -\ln N_1. \tag{1.7}$$

Для бинарного раствора, содержащего только растворенное вещество и растворитель, $N_1 = 1 - N_2$, где N_2 — мольная доля растворенного вещества. Более того, если раствор разбавленный, членами высшего порядка при разложении функции в ряд Маклорена можно пренебречь; тогда

$$-\ln N_1 = -\ln (1 - N_2) = N_2 + \frac{1}{2} N_2^2 + \frac{1}{3} N_2^3 + \ldots \approx N_2 \tag{1.8}$$

и из (1.7) получаем

$$N_2 = \frac{H_f (T^\circ - T)}{RT^\circ T_1}. \tag{1.9}$$

В разбавленном растворе T° и T почти равны, следовательно, произведение $T^\circ T$ приблизительно равно $T_\circ^2$, а количество молей растворенного вещества n_2 мало в сравнении с количеством молей растворителя n_1, поэтому $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ приблизительно равно n_2/n_1. Наконец, отношение n_2/n_1 можно заменить соответствующим выражением концентрации $m/1000\ M_1$, где M_1 — молекулярный вес растворителя и m — моляльная концентрация раствора, и тогда получим уравнение, связывающее концентрацию раствора с понижением точки замерзания:

$$T^\circ - T = \frac{RT_\circ^2 n_2}{H_f n_1} = C_f m, \tag{1.10}$$

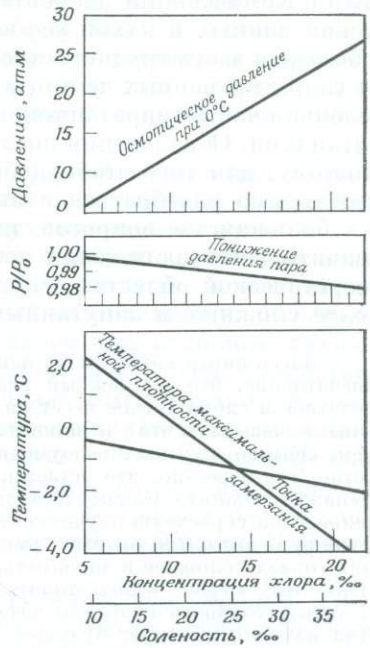
где C_f — константа, характеризующая данный растворитель и в случае воды равная 1,855. И конечно, для этого растворителя $T_0 = 0^\circ$ С. Подобное же выражение может быть получено для повышения температуры кипения. Для воды оно имеет вид

$$100 - T = -0{,}51m. \tag{1.11}$$

Точки замерзания и другие обобщенные свойства морской воды приведены на фиг. 1.23.

Несмотря на то что уравнения (1.10) и (1.11) строго применимы только к разбавленным растворам, подчиняющимся закону Рауля, и принято, что частицы растворителя в парах ведут себя подобно идеальному газу, эти

уравнения вполне удовлетворительно описывают поведение некоторых водных растворов, например раствора сахара. Но если растворен NaCl, то обнаруживается резкое несогласие результатов, так как понижение температуры замерзания оказывается почти вдвое большим, чем следует из уравнения (1.10). Другими словами, хотя добавлено только 0,5 моля NaCl, раствор ведет себя так, будто в нем содержится 1,0 моль растворенного вещества. Это происходит потому, что каждая молекула NaCl в растворе распадается на две частицы. Если бы мы измерили электропроводность нашей «морской воды», то обнаружили бы еще один непредвиденный факт. Хотя для приготовления раствора мы использовали чистую воду с исходной удельной электропроводностью менее 10^{-6}ом$^{-1}$·см$^{-1}$, удельная электропроводность нашего 0,5 m раствора NaCl составила бы $4{,}68 \cdot 10^{-2}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Добавление соли увеличивает электропроводность получаемого раствора более чем в 10 000 раз, и поэтому ясно, что при диссоциации электролита образуется большое количество частиц, переносящих электрические заряды. Кроме того, диссоциирует и сама вода:



Ф и г. 1.23. Некоторые обобщенные свойства морской воды [76].

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-, \qquad (1.12)$$

но очень незначительно, так как при 25° С общая концентрация водородных и гидроксильных ионов в чистой воде не превышает $2 \cdot 10^{-7}$ M. Таким образом, мы приходим к заключению, что при растворении в воде молекула NaCl образует две заряженные частицы (или ионы), как это показано на фиг. 1.21:

$$Na^+Cl^- \text{ (тв)} \rightleftarrows Na^+ \text{ (водн)} + Cl^- \text{ (водн)}. \qquad (1.13)$$

По данным Викке и Эйгена [85], при 25° С в водном растворе NaCl с концентрацией 0,5 m диссоциировано около 93% молекул [39, 40, 41]. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается, и электролит становится почти полностью диссоциированным.

В настоящее время теория электролитической диссоциации, созданная Аррениусом, применяется настолько часто, что мы даже забываем, насколько она замечательна. Небольшие заряженные ионы испытывают очень сильное притяжение, описываемое законом Кулона. Энергия кристаллической решетки Na^+Cl^-, точнее, теплота образования Na^+Cl^- (крист) из газообразных ионов,

$$Na^+ \text{ (газ)} + Cl^- \text{ (газ)} \longrightarrow Na^+Cl^- \text{ (крист)}, \qquad (1.14)$$

составляет 181 ккал/моль [34]. Тем не менее в растворе при диссоциации соли образуются полностью обособленные ионы Na^+ и Cl^-, которые, даже находясь вблизи один от другого, не образуют нейтральной молекулы, несмотря на сильное кулоновское притяжение между ними. Процесс растворения плотноупакованной кристаллической решетки NaCl (фиг. 1.21) должен сопровождаться появлением сильных новых связей, а образующиеся ионы могут существовать бок о бок только в том случае, если их кулоновские поля почему-либо экранированы и практически не взаимодействуют. Так оно и происходит в действительности. Растворенные ионы сильно взаимодействуют с молекулами растворителя («сольватируются»), и в случае водных растворов их «гидратация» приводит к образованию оболочки, или атмосферы, состоящей

из окружающих эти ионы молекул воды. Вследствие того что силы кулоновского притяжения уменьшаются пропорционально квадрату расстояния, рассматриваемая оболочка или атмосфера может эффективно экранировать заряд иона. Многие электролиты удерживают гидратационную воду настолько прочно, что даже в том случае, когда их растворы выпаривают, образующаяся твердая фаза кристаллизуется с определенным числом молекул воды, например, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (английская соль), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос), $FeCl_3 \cdot 4H_2O$.

Не приходится говорить о том, что в химической океанографии мы имеем дело с химическими элементами, присутствующими в морской воде; однако важно понять, в какой *форме* существуют эти элементы. Все растворенные и бóльшая часть труднорастворимых веществ находятся в морской воде в форме гидратированных частиц или же гидратированных ионов, у которых определенная часть гидратационных молекул воды может быть замещена другими лигандами. Образования последнего типа называются комплексными ионами. Поэтому, для того чтобы добиться успеха в изучении химии морской воды, необходимо разобраться в явлении ионной гидратации. К сожалению, как и в большинстве вопросов, имеющих отношение к воде, несмотря на весьма значительные достижения последних лет как в экспериментальной, так и в теоретической областях, гидратация ионов остается в химии одним из наиболее сложных и запутанных вопросов.

Здесь автор хотел бы на некоторое время оставить эту тему, хотя может создаться впечатление, что он каждый раз останавливается перед трудностями. В науке слово печатное и слово устное несет на себе две функции: информационную и дискуссионную. Опыт показывает, что учебники и лекции очень сильны в первом, но равно слабы в последнем. Обычно вызывает недоумение книга, которая создает впечатление, что все трафаретно, все известно, что остается лишь заложить данные в соответствующие уравнения и «нажать кнопку». Как представляется автору, слишком большая часть его времени, отведенного на серьезную научную работу, была потрачена на уяснение того, что знакомые учебники, которыми он ранее руководствовался, являли собой смешение полуправд и что мир гораздо сложнее и значительно менее понятен, чем может показаться при их чтении. Цель этих строк — подготовить молодого читателя к такому печальному открытию. И хотя устоявшиеся взгляды читателя будут поколеблены, это лишь на короткое время. Для науки существует будущее, но не прошлое. Наука — не само знание, а развитие знания. И все, чего мы пока не знаем, мы можем узнать.

Однако вернемся к проблеме гидратации. Уместно задать следующий вопрос: «Какое количество молекул воды ассоциировано с ионом Na^+ в водном растворе?» Приводимые в литературе [72] оценки «гидратационного числа» Na^+ (см. табл. А.6 в приложении) колеблются от 2 до 70 молекул воды! Но, так же как споры по поводу концентрации мономерных молекул воды в чистой жидкой воде не означают, что мономерных молекул не существует, эти широко различающиеся оценки гидратационных чисел отнюдь не должны привести к заключению, что гидратация ионов — фикция. Гидратационная атмосфера иона в растворе не является простым обособленным комплексом. Она имеет сложную внутреннюю структуру, а ее внешние границы в действительности невозможно установить. Внутри гидратационной атмосферы в свою очередь можно отметить несколько состояний молекул воды, которым соответствуют связи разной силы. Одни экспериментальные методы чувствительны лишь к наиболее прочно связанным молекулам воды, тогда как другими методами определяются также молекулы воды, относительно свободные от связей. Поэтому не удивительно, что при помощи различных методов получены разные значения гидратационных чисел. Ученые советской школы, занимающейся вопросами физической химии растворов, основным представителем которой является Самойлов [73], были настолько встревожены значениями «гидратационных чисел», не сопоставимых с представлением об определенном числе ассоциированных с ионом молекул воды, что предпочли рассматривать гидратацию на основе представления о времени пребывания

молекулы воды вблизи иона. Если среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положении больше, чем то время, которое молекула воды находится в какой-либо точке вдали от иона, то ион может быть назван положительно гидратированным. И напротив, если молекула воды вблизи иона обладает большей подвижностью, чем вдали от него, применяется термин «отрицательная гидратация». Представление о гидратации как о времени пребывания отнюдь не исключает концепции «гидратационных чисел». Это скорее две точки зрения, одна из которых хорошо дополняет другую.

Можно задать еще один простой вопрос: «Какую часть своей гидратационной атмосферы переносит с собой ион Na^+, когда он движется?» И снова мы не можем ответить, хотя Самойловым [73] опубликованы соответствующие количественные расчеты. В самом деле, поскольку все частицы в жидкости находятся в состоянии постоянного движения, мы не можем сказать, действительно ли имеет смысл устанавливать различие между стационарной и кинетической гидратационной атмосферой иона.

Несмотря на то что мы можем говорить об ионной гидратации только на свой страх и риск, некоторые весьма полезные качественные обобщения сделать все-таки можно, и они, по-видимому, будут справедливы в подавляющем большинстве случаев. Связь, образующаяся между ионами некоторых переходных элементов и гидратационными молекулами воды, может иметь преимущественно ковалентный (или обусловленный спариванием электронов) характер [74, 58, 36], но в случае простых одновалентных катионов, таких, как катионы щелочных металлов, указанная связь имеет почти полностью ионный характер и с относительной легкостью может быть рассмотрена теоретически на основе электростатических представлений. Поэтому для большинства ионов (включая ион Na^+), играющих главную роль в химии морской воды, единственным важным фактором, определяющим размер и прочность гидратной оболочки, является поверхностная плотность заряда иона. Вообще говоря, *чем выше плотность заряда, тем сильнее гидратирован ион*. Из этого правила можно сделать следующие выводы:

1. Катионам свойственна более сильная гидратация, чем анионам. Гидратационные числа катионов щелочных металлов в смысле первичной (или ближней) гидратации составляют около 4, в то время как для галоидных анионов, они, по-видимому, находятся в пределах 1—4.

2. Чем выше заряд иона, тем сильнее он гидратируется. Первичное гидратационное число двухзарядного иона Mg^{2+} оказывается где-то между 6 и 12, тогда как для иона Li^+, имеющего, как известно, почти ту же величину кристаллического радиуса, оно примерно равно 4.

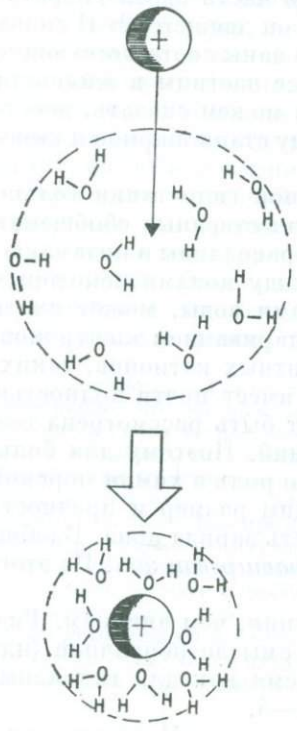
3. При одинаковом заряде сильнее гидратируются ионы, имеющие меньший кристаллический радиус. Глюкауф [31] приводит значение гидратационных чисел 3,2, 2,1 и 1,1 для Li^+, Na^+ и K^+ и 2,2, 1,4 и 1,1 для F^-, Cl^- и I^-. (Отметим, что эти величины не являются целыми числами.)

Как уже упоминалось, различные экспериментальные методы дают разные значения гидратационных чисел, однако важно, что значения, полученные экспериментально, обычно самосогласуются в том смысле, что они подчиняются изложенным «правилам» гидратации. Например, Рутгерс и Хендрикс [72] использовали метод, основанный на изучении ионного переноса через целлофановую мембрану, и, хотя полученные ими результаты всегда оказывались завышенными при сравнении с данными других методов, они хорошо иллюстрируют предполагаемый порядок изменения гидратационных чисел: 22, 13, 7 и 6 для Li^+, Na^+, K^+ и Cs^+; 7,5 или 5 для F^-, Cl^- и Br^-; 12 для двухзарядного SO_4^{2-} по сравнению с 5 для однозарядного Cl^-, 29 и 36 для двухзарядных Sr^{2+} и Mg^{2+} по сравнению с 13 для однозарядного Na^+.

Учитывая важность проблемы гидратации ионов для химии морской воды, мы неоднократно будем возвращаться к этой теме при изложении таких вопросов, как термодинамические свойства и процессы переноса,

которые дают возможность вносить все новые и новые уточнения в наши представления об ионной гидратации.

Образование нашего 0,5 *m* раствора NaCl, изображающего «морскую воду», сопровождается еще одним весьма своеобразным и совершенно неожиданным явлением — *электрострикцией*. При 25° С плотность NaCl в твердом состоянии равна 2,165 г/см³, а плотность воды 0,997 г/см³. Если бы объемы двух веществ, соли и воды, смешивались по правилу аддитивности, то полученный объем раствора должен был бы быть равен 13,50 + 973,70, или 987,20 см³. Действительный объем, рассчитанный по данным плотности, приведенным в International Critical Tables или более современных таблицах кажущихся мольных объемов Васлова [78] [1], составляет 982—983 см³. Система сжимается, и объем раствора оказывается *меньше* суммы исходных объемов растворенного вещества и растворителя. Кулоновские поля ионов взаимодействуют с диполями молекул воды достаточно сильно, чтобы подтянуть к себе последние, и вследствие этого в непосредственной близости от ионов происходит сжатие растворителя (фиг. 1.24). Удельный объем (см³/моль) воды оказывается вблизи иона больше, чем на некотором удалении от него. Электрострикция играет двойную важную роль в морской химии: а) благодаря влиянию на гидратацию ионов и поляризацию частиц, б) через явление гидратации, в значительной степени определяя действие гидростатического давления на диссоциацию слабых электролитов в морской воде.



Фиг. 1.24. Электрострикция [37].

Если допустить, что молекулы воды из-за электрострикции настолько сильно прижаты одна к другой, что дальнейшее их сжатие невозможно, то сжимаемость раствора под действием давления следует отнести на счет остального растворителя, не подвергшегося электрострикции, и при этом мы получаем метод расчета гидратационных чисел на основе данных о сжимаемости. Можно показать, что гидратационное число, например, поваренной соли n_{NaCl}, может быть определено следующим образом:

$$n_{NaCl} = \frac{(\text{число молей } H_2O)}{(\text{число молей NaCl})}\,(1 - \beta_s/\beta^{\circ}_{H_2O}), \qquad (1.15)$$

где β_s и $\beta^{\circ}_{H_2O}$ — сжимаемость соответственно раствора и чистой воды [2].

Удобным методом определения сжимаемости считается измерение скорости ультразвука. Кроме того, Падова [59, 60, 61] предложил метод расчета гидратационных чисел, основанный на предположении, что средняя теоретическая электрострикция в пересчете на один моль воды составляет 2,1 мл. Этот метод позволяет рассчитывать гидратационные числа из суммарных значений изменений объема ΔV, наблюдаемых при электрострикции, с использованием простого уравнения

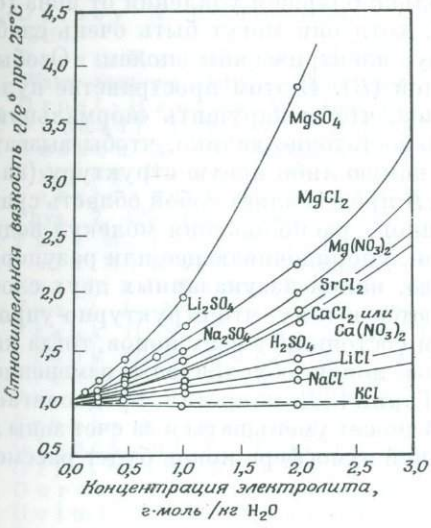
$$n = \frac{\Delta V}{2{,}1}. \qquad (1.16)$$

Этот метод дает следующие результаты: 3, 3, 1, 1 и 1 для Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+, 3, 1, 1 и 1 для F^-, Cl^-, Br^- и I^-; 14 для Mg^{2+}; 26 для La^{3+}, 1 для NO_3^-

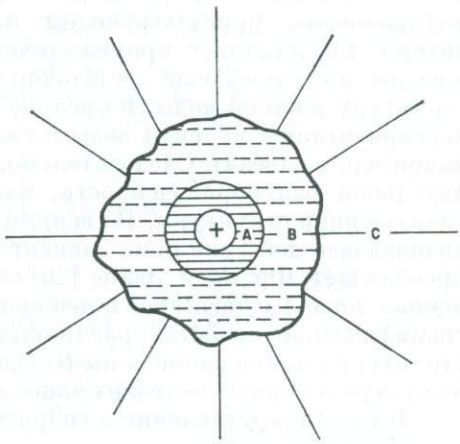
[1] Дьюдолл и Вейл [18] недавно опубликовали результаты дилатометрических измерений парциальных эквивалентных объемов основных солей, содержащихся в морской воде.

и 4 для SO_4^{2-}, что вновь хорошо иллюстрирует вышеупомянутые склонности ионов к гидратации.

Выше было показано, что вязкость является свойством, которое можно использовать для суждения о структурном состоянии жидкой воды. Если мы измерим вязкость нашей «морской воды», то обнаружим, что она несколько выше вязкости чистой воды при той же температуре. Напомним, что ранее этот факт был объяснен следующим образом: уменьшение текучести означает, что добавление электролита как-то упрочняет структуру жидкой воды. Более



Фиг. 1.25. Действие электролитов на вязкость воды [38].



Фиг. 1.26. Двухзонная модель гидратационной атмосферы иона в водном растворе [28].

детальное исследование зависимости вязкости водных растворов от концентрации электролита (фиг. 1.25) показывает, что некоторые электролиты, например NaCl, повышают вязкость, тогда как другие, такие, как KCl, фактически делают воду менее вязкой. Первые называются структуроупорядочивающими, последние — структуроразрушающими. Заметим, что представленные на фиг. 1.25 электролиты типа 2 : 2, такие, как $MgSO_4$, имеют сильную тенденцию к упрочнению структуры. На фиг. 1.25 можно видеть также, что присутствие электролита, судя по величине вязкости, заметно влияет на прочность структуры воды даже в области низких концентраций, когда ионы расположены далеко один от другого. Рассмотренное выше явление гидратации, включая электрострикцию, свидетельствует о сильных взаимодействиях, которые проявляются на малых расстояниях между частицами растворенного вещества и растворителя. В настоящее время мы имеем несомненные доказательства того, что изменение вязких свойств связано также с взаимодействиями на более далеких расстояниях. Другие методы изучения свойств водных растворов в зависимости от концентрации электролитов, например протонный ядерный магнитный резонанс или инфракрасная спектроскопия [84, 87, 21], приводят к результатам, хорошо согласующимся с теми выводами, которые получены на основе данных о вязкости.

Теории структуры воды, основанные на предположении о существовании в жидкости разрушенной структуры льда или же льдоподобной кристаллической решетки, объясняют упрочняющее или разрушающее действие ионов тем, насколько легко им разместиться в пустотах структуры или на месте молекулы воды в каркасе. По мнению автора, такая точка зрения слишком конкретна, чтобы она могла предвидеть все экспериментальные факты, поэто-

му нами отдается предпочтение пусть менее определенной, но зато более гибкой модели жидкой воды Фрэнка — Вина, основанной на идее мерцающих кластеров. Рассмотрим, как сами авторы этой модели [28, 26] представляют себе влияние растворенных веществ на структуру воды. Предполагается, что находящийся в растворе ион окружен двумя слоями (фиг. 1.26). Внутренний слой (A), который, по-видимому, можно отождествить с тем, что называют сферой «первичной» гидратации, более плотный благодаря электрострикции, а находящиеся в нем молекулы воды менее подвижны и образуют сильные связи с ионом в его кулоновом поле. На несколько большем удалении от иона (C) молекулы воды остаются «нормальными», хотя они могут быть очень слабо поляризованы присутствующим повсюду электрическим полем. Особый интерес представляет промежуточный слой (B). В этом пространстве кулоновское поле иона еще достаточно сильное, чтобы нарушить «нормальную» структуру жидкой воды, но все же оно недостаточно велико, чтобы вызвать переориентацию молекул воды и создать какую-либо новую структуру (как, например, в слое A). Следовательно, слой B представляет собой область сравнительной разупорядоченности, нарушенного расположения молекул воды, разрушенной структуры. Во всяком случае, упорядочивающее или разупорядочивающее действие иона зависит от того, какой из указанных двух слоев преобладает. Фрэнк и Эванс [26] склоняются к тому, что структурно-упрочненная зона A существует в неизмененном состоянии у всех ионов, тогда как специфические свойства различных типов ионов обусловлены изменением структурно-нарушенной зоны B. Однако Гарни [33], напротив, предполагает, что для разупорядочивающих ионов зона A может уменьшаться за счет зоны B.

В гл. 3 представление о гидратационной атмосфере ионов будет рассмотрено более подробно.

6. ВЫВОДЫ

Структура жидкой воды служит предметом усиленного изучения и дискуссий. Полярная природа молекулы воды и ее способность воздавать прочные межмолекулярные водородные связи приводят к тому, что молекулы воды объединяются в надмолекулярный комплекс, содержащий множество молекул. Жидкая вода является смесью таких комплексов, или «кластеров», и более или менее «свободных», или мономерных, молекул воды. С повышением температуры кластеры «расплавляются», и поскольку их удельный объем больше такового неассоциированной воды, гидростатическое давление ведет к разрушению структурированных участков, существующих в жидкости. Присутствие электролита коренным образом меняет структуру воды. Локальное нарушение структуры воды вблизи иона, точнее, область этого нарушения, называется гидратационной атмосферой иона. Она имеет сложное строение и состоит из внутренней зоны с упрочненной структурой, и внешней зоны с разупорядоченной структурой воды. Количественно гидратация может быть описана при помощи гидратационных чисел ионов или же на основе представления о времени пребывания молекулы воды в состоянии равновесия вблизи иона и в структуре чистой воды. Экспериментальное исследование гидратации связано с определенными трудностями, однако, вообще говоря, чем больше плотность заряда катиона, тем сильнее он гидратирован; катионы обычно гидратированы сильнее соответствующих анионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson A. R., Knight B., Winter J. A., Trans. Faraday Soc., 62, 359, 1966.
2. Barnartt S., Quart. Rev. London, 7, 84, 1953.
3. Barnes W. H., Proc. Roy. Soc. London, A125, 670, 1929.

4. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., **1**, 515, 1933.
5. Bett K. E., Cappi J. B., Nature, **207**, 620, 1965.
6. Bjerrum N., Dan. Nat. Fys. Medd., **27**, № 1, 1951.
7. Brady G. W., Romanow W. J., J. Chem. Phys., **32**, 306, 1960.
8. Chadwell H. M., Chem. Rev., **4**, 375, 1927.
9. Chidambaram R., Acta Cryst., **14**, 467, 1961.
10. Chen R., Ann. Phys., **45**, 666, 1892.
11. Danford M. D., Levy H. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3965, 1962.
12. Darling B. T., Dennison D. M., Phys. Rev., **57**, 128, 1940.
13. Davis C. M., Jr., Litovitz T. A., J. Chem. Phys., **42**, 2563, 1965.
14. Dennison D. M., Phys. Rev., **17**, 20, 1921.
15. Dorsey N. E., Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold, New York, 1940.
16. Drost-Hansen W., in Stumm W., ed., Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advan. Chem. Ser., № 67, 1967.
17. Drost-Hansen W., Ind. Eng. Chem., **57**, № 4, 18, 1965.
18. Duedall I. W., Weyl P. K., Limnol. Oceanog., **12**, 52, 1967.
19. Eucken A., Z. Elektrochem., **52**, 255, 1948; **53**, 102, 1949.
20. Eyring H., Jhon M. S., Chemistry, **39**, № 9, 8, 1966.
21. Fabricand B. P., Goldberg S. S., Leifer R., Ungar S. G., Mol. Phys., **7**, 425, 1963—1964.
22. Falk M., Ford T. A., Can. J. Chem., **44**, 1699, 1966.
23. Falk M., Kell G. S., Science, **154**, 1013, 1966.
24. Forslind E., Acta Polytech., **115**, 9, 1952.
25. Fox J. J., Martin A. E., Proc. Roy. Soc. London, **A174**, 234, 1940.
26. Frank H. S., Evans M. W., J. Chem. Phys., **13**, 507, 1945.
27. Frank H. S., Quist A. S., J. Chem. Phys., **34**, 604, 1961.
28. Frank H. S., Wen W. Y., Disc. Faraday Soc., **24**, 133, 1957.
29. Franks F., Good W., Nature, **210**, 85, 1966.
30. Franks F., Ives D. J. G., Quart. Rev., **20**, 1, 1966.
31. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **60**, 1637, 1964.
32. Grjotheim K., Krogh-Moe K., Acta Chem. Scand., **8**, 1193, 1954.
33. Gurney R. W., Ionic Process in Solution, McGraw-Hill Book Co., New York, 1953.
34. Helmholz L., Mayer J. E., J. Chem. Phys., **2**, 245, 1934.
35. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Co., Princeton, N.J., 1945.
36. Hofacker L., Z. Electrochem., **61**, 1048, 1957.
37. Horne R. A., Surv. Progr. Chem., **4**, 1, 1968.
38. Horne R. A., Water Resources Res., **1**, 263, 1965.
39. Horne R. A., Courant R. A., J. Phys. Chem., **68**, 1258, 1964.
40. Horne R. A., Courant R. A., J. Geophys. Res., **69**, 1152, 1964.
41. Horne R. A., Courant R. A., J. Geophys. Res., **69**, 1971. 1964.
42. Horne R. A., Courant R. A., Johnson D. S., Margosiam F. F., J. Phys. Chem., **69**, 3988, 1965.
43. Horne R. A., Day A. F., Young R. P., Yu N. T., Interfacial Water Structure, Arthur D. Little, Inc., Tech. Rept. № 23, Sept. 30, 1966, Office of Naval Research Contract Nonr-4424(00).
44. Horne R. A., Johnson D. S., J. Phys. Chem., 70, 2182, 1966a.
45. Horne R. A., Jonson D. S., J. Geophys. Res., **71**, 5275, 1966b.
46. Jhon M. S., Grosh J., Ree T., Eyring M., J. Chem. Phys., **44**, 1465, 1966.
47. Kell G. S., Whalley E., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A258**, 965, 1965.
48. Lennard-Jones J., Pople J. A., Proc. Roy. Soc. London, **A202**, 166, 323, 1950.
49. Macey H. H., Trans. Brit. Ceram. Soc., **41**, 73, 1942.
50. Marchi R. P., Eyring H., J. Phys. Chem., **60**, 22, 1964.
51. Mecke R., Baumann W., Physik. Z., **33**, 833, 1932.
52. Miller S. L., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **47**, 1515, 1961.
53. Morgan J., Warren B. E., J. Chem. Phys., **6**, 666, 1938.
54. Mulliken R. S., Phys. Rev., **41**, 756, 1932; **43**, 279, 1933.
55. Mysels K. J., J. Am. Chem. Soc., **86**, 3506, 1964.
56. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., **36**, 3382, 1964.
57. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., **41**, 680, 1964.
58. Oshida I., Horiguchi O., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 330, 1956.
59. Padova J., Bull. Res. Council Israel, **A10**, 63, 1961.
60. Padova J., J. Chem. Phys., **39**, 1552, 1963.
61. Padova J., J. Chem. Phys., **40**, 691, 1964.
62. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **57**, 2680, 1935.
63. Pauling L., Science, **134**, 15, 1961.
64. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1948.

65. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.
66. Pelah I., Imry J., Strong Hydrogen Bonds and the Structure of Liquid Water. Israel Atomic Energy Commission Rept. № IA-875, 1963.
67. Peterson S. W., Levy H. A., Phys. Rev., **92**, 1082, 1953.
68. Peterson S. W., Levy H. A., Acta Cryst. **10**, 70, 1957.
69. Pinkerton J. M. M., Nature, **160**, 128, 1947.
70. Podolsky R. J., Circulation, **21**, 818, 1960.
71. Pople J. A., Proc. Roy. Soc. London, **A205**, 163, 1951.
72. Rutgers A. J., Hendrikx Y., Trans. Faraday Soc., **58**, 2184, 1962.
73. Samoilov O. Y., Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions, Consultants Bureau, New York, 1965.
74. Scrosso E., Salvetti O., Gazz. Chim. Ital., **84**, 1093, 1954.
75. Stevenson D. P., J. Phys. Chem., **69**, 2145, 1965.
76. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1942.
77. Thomas M. R., Scheraga H. A., Schrier E. E., J. Phys. Chem., **69**, 3722, 1965.
78. Vaslow F., J. Phys. Chem., **70**, 2286, 1966.
79. Verwey E. J. W., Rec. Trav. Chim., **60**, 837, 1941.
80. Wada G., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 955, 1961.
81. Waldstein P., Rabideau S. W., Jackson J. A., J. Chem. Phys., **41**, 3407, 1964.
82. Wall T. T., J. Chem. Phys., **43**, 4187, 1965.
83. Wall T. T., Horning D. F., J. Chem. Phys., **43**, 2079, 1965.
84. Wicke E., Angew. Chem. **5**, 106, 122, 1966.
85. Wicke E., Eigen M., Z. Elektrochem., **57**, 319, 1953.
86. Wollan E. O., Davidson W. L., Shull C. G., Phys. Rev., **75**, 1348, 1949.
87. Yamatera H., Fitzpatrick B., Gordon G., J. Mol. Spectr., **14**, 268, 1964.

ГЛАВА 2

Термодинамика морской воды

1. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Феноменологически идеальный раствор может быть определен как раствор, который подчиняется закону Рауля (1.1) [1]. По мере разбавления растворы все более приближаются к идеальным. В сильно разбавленных растворах концентрация растворенного вещества настолько мала, что она практически не влияет на свойства растворителя, поскольку молекулы последнего находятся в растворе в подавляющем количестве, а частицы растворенного вещества столь редко встречаются одна с другой, что взаимодействием между ними можно пренебречь. Однако по мере увеличения концентрации электролита растворитель становится все более чувствительным к его присутствию, и взаимодействия между частицами растворенного вещества становятся все более заметными.

При изучении морской химии неизбежно возникают два важных вопроса:

1) Можно ли морскую воду считать разбавленным раствором?

2) Можно ли морскую воду считать простой электролитической системой?

Почему же эти два вопроса так важны? Наших экспериментальных и теоретических знаний, относящихся к идеальным и почти идеальным (разбавленным) растворам, вполне достаточно для решения подавляющего большинства практических задач. Экспериментальных же данных о концентрированных растворах значительно меньше, хотя они имеют большее практическое значение, наши представления о них в настоящее время еще довольно туманны. Современные теории концентрированных растворов большей частью основаны на слишком упрощенных моделях. В этих теориях выводятся уравнения, которые до некоторой степени подтверждают их, так как дают совпадающие с экспериментом кривые. Но теоретические уравнения часто включают выражения для разбавленных растворов и различные добавляемые или вычитаемые величины, и поэтому они в большей степени подвергаются опасности деградировать чем эмпирические выражения. Кроме того, применение теорий концентрированных растворов такого рода, особенно теорий, которые чаще всего являются результатом логических умозаключений, к решению практических задач столь же сложно, сколь малополезно.

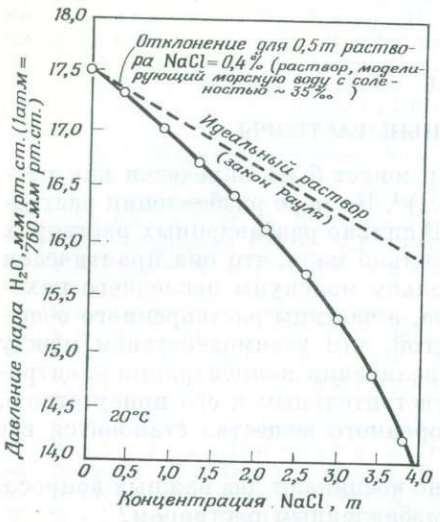
Выше шла речь о концентрированных растворах. В области изучения смешанных водных растворов электролитов положение еще более неопределенно. Первые робкие шаги к исследованию природы смешанных растворов ограничивались анализом наиболее простых и хорошо изученных электролитов типа 1 : 1. Трудностей, встреченных при этом, более чем достаточно, чтобы предупредить нас, что асимметричная система электролитов типа 1 : 1 или 2 : 2 (NaCl и $MgSO_4$), подобная морской воде, окажется безнадежно усложненной.

Поэтому, если рассматривать морскую воду как разбавленный раствор электролита типа 1 : 1, о ней можно сказать многое, но если этого не сделать, то мы окажемся в чрезвычайно затруднительном положении, и более или менее точную оценку природы морской воды придется отложить на неопределенное будущее. На фиг. 2.1 приведено давление паров воды над раствором соли при 20° С как функция концентрации NaCl. Морская вода с соленостью

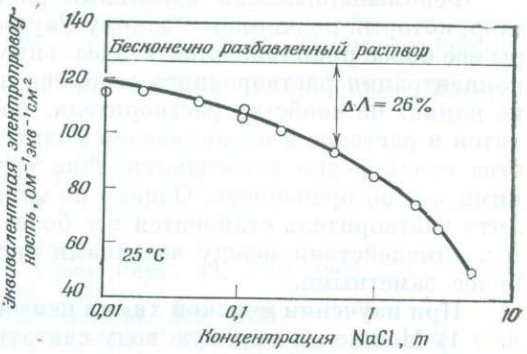
---

[1] Однако наиболее точно закон Рауля выражается в единицах летучести газов, а не парциального давления.

$35^0/_{00}$ — грубо говоря, 0,5 M (или 0,5 m) раствор NaCl, и отклонение от свойств идеального раствора при такой концентрации не превышает 0,4% — факт, достаточно обнадеживающий. Но давление паров — свойство, определяемое растворителем. Можно ожидать, что свойства, обусловленные растворенным веществом, станут заметнее при усилении взаимодействий между частицами растворенного вещества в связи с повышением концентрации электролита.



Ф и г. 2.1. Давление водяного пара над раствором NaCl при 20° С.



Ф и г. 2.2. Эквивалентная электропроводность водных растворов NaCl при 25° С как функция концентрации электролита.

Подвижность ионов в электрическом поле должна быть особенно чувствительна как к взаимодействиям ион — вода, так и к взаимодействиям ион — ион. При 25° С эквивалентная электропроводность водных растворов NaCl с концентрацией 0,5 M становится на 26% меньше того значения, которое характерно для бесконечно разбавленного раствора (фиг. 2.2). По закону Рауля морская вода и 0,50 M раствор NaCl, по-видимому, являются вполне идеальными растворами, тогда как с точки зрения электропроводности обе эти системы, вероятно, должны быть отнесены к сравнительно концентрированным растворам. В табл. 2.1 сопоставлены некоторые характеристики чистой воды

Таблица 2.1

Сопоставление характеристик явления переноса в чистой воде и морской воде при 1 атм [35]

Характеристика, обозначение, размерность	Чистая вода		Морская вода с соленостью 35‰	
	0° С	20° С	0° С	20° С
Динамическая вязкость η, г/(см·с) = пуаз	0,01787	0,01022	0,01877	0,01075
Коэффициент теплопроводности k, вт/(см·°С)	0,00566	0,00599	0,00563	0,00596
Кинематическая вязкость $\nu = \eta/\rho$, $см^2/с$	0,01787	0,01004	0,01826	0,01049
Коэффициент температуропроводности $\varkappa = k/c_p\rho$, $см^2/с$	0,00134	0,00143	0,00139	0,00149
Коэффициент диффузии D, $см^2/с$				
NaCl	0,0000074	0,0000141	0,0000068	0,0000129
N_2	0,0000106	0,0000169	—	—
O_2		0,000021	—	—
Число Прандтля $N_P = \nu/\varkappa$	13,3	7,0	13,1	7,0

Таблица 2.2

Сопоставление свойств чистой и морской воды

Свойство	Морская вода, 35‰ S	Водный раствор NaCl, 0,5 M	Водный раствор NaCl, 0,6 M	Чистая вода
Плотность при 25° С, г/см³	1,02412	1,01752	1,02172	1,0029
Эквивалентная электропроводность при 25° С, см²/(ом·экв)	—	93,62	91,58	—
Удельная электропроводность при 25° С, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	0,0532	0,0468	0,0458	—
Вязкость при 25° С, миллипуаз	9,02	9,32	9,41	8,90
Давление пара при 20° С, мм рт. ст.	17,4	17,27	17,18	17,34
Изотермическая сжимаемость при 0° С, об. ед./атм	$46{,}4 \cdot 10^{-6}$	$46{,}6 \cdot 10^{-6}$	$45{,}9 \cdot 10^{-6}$	$50{,}3 \cdot 10^{-6}$
Температура максимальной плотности, °С	—3,52	—	—	+3,98
Точка замерзания, °С	—1,91	—1,72	—2,04	0,00
Поверхностное натяжение при 25° С, дин/см	72,74	72,79	72,95	71,97
Скорость звука при 0° С, м/с	1450	—	—	1407
Удельная теплоемкость при 7,5° С, Дж/(г·°С)	3,898	4,019	3,998	4,182

и морской воды с соленостью 35‰, а в табл. 2.2 сравниваются свойства морской воды (35‰ S) со свойствами 0,50 M водного раствора NaCl. Если бы общий вес солей, растворенных в морской воде, можно было отнести только на счет NaCl, то концентрация этой соли составила бы около 0,6 M; свойства раствора данной концентрации также приведены в таблице. За исключением электропроводности и температуры замерзания отклонение свойств морской воды от свойств моделирующего ее 0,5 M раствора NaCl не превышает нескольких процентов. Таким образом, данные табл. 2.2 показывают, что для многих практических целей замена морской воды водным раствором хлористого натрия может быть вполне допустимым приближением, тем более что мы не видим никакой другой альтернативы. В дальнейшем мы будем рассматривать понятия морской воды и 0,5 M раствора NaCl как синонимы. Однако всегда следует помнить о более сложном составе морской воды, о том, что аналитическое приближение, к которому мы вынуждены прибегнуть, не означает, что морская вода — разбавленный раствор только одного электролита типа 1 : 1. Напротив, она представляет собой умеренно концентрированный смешанный раствор электролитов, содержащий столь большое количество ингредиентов, какое только можно себе представить.

2. СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧИСТОЙ ВОДЕ И МОРСКОЙ ВОДЕ

Рассматривая термодинамику морской воды, Крейг [7] справедливо заметил, что «этот, один из самых фундаментальных предметов науки о море одновременно менее всего используется на практике». Теоретики обычно воспринимают любой намек на бессилие термодинамики в решении реальных проблем как личное оскорбление, тогда как исследователи, постоянно и непосредственно связанные с проблемами моря, предпочитают использовать в работе таблицы и эмпирические уравнения. Примером служит подход Фофоноффа [19, 20], который в двух частных случаях вызвал критику Крейга [7]. Термодинамика начинается с множества изящных, кажущихся, парциальных, дифференциальных величин, но кончается экспериментальными выражениями. Существуют по меньшей мере четыре очень веские причины явной непригодности термодинамики для решения практических вопросов морской химии: система не идеальна, многокомпонентна, редко находится в равновесии. Четвертая причина, на которую обратил внимание Фофонофф [20], неожиданна: основные термодинамические свойства морской воды не могут быть измерены с достаточной точностью и надежностью!

Цель настоящей главы заключается не в том, чтобы показать, что методами формальной термодинамики *принципиально* можно описать морскую воду, а в том, чтобы напомнить основные положения термодинамики и предложить методы расчета термодинамических свойств.

В обычных учебниках океанографии, например [43], рассматриваются схемы расчетов PVT-свойств морской воды, таких, как зависимость плотности от температуры, давления и солености, основанные на использовании справочников, подобных гидрографическим таблицам Кнудсена [31], или различных эмпирических уравнений. В 1958 г. Эккарт опубликовал критический обзор данных по удельному объему морской воды, позднее эта проблема была рассмотрена Кризом [8], а также Ньютоном и Кеннеди [37]. Первый из упомянутых авторов пришел к заключению, что старые данные Экмана [16] по удельным объемам имеют допустимую погрешность для PTS-свойств в тех пределах, которые представляют интерес для океанографии, а наибольшие ошибки наблюдаются при более высоких температурах и меньшей солености. Он также показал, что изменение удельного объема морской воды, находящейся под давлением, при изменении солености в пределах, рассматриваемых в океанографии, незначительно. Много лет назад Тэйт [44] обнаружил, что взаимосвязь PVT-свойств для чистой воды может быть описана с помощью простого выражения

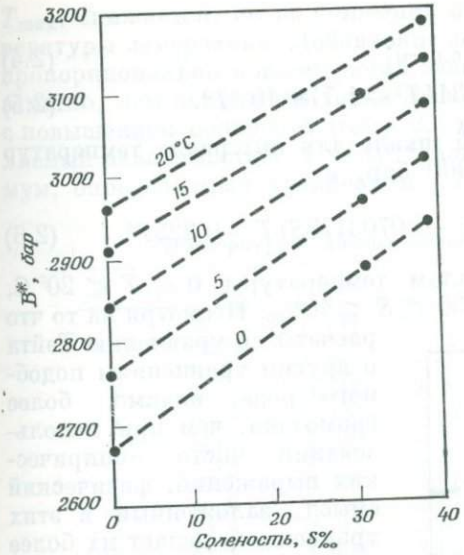
$$\beta_{0,P}V_{0,P} = -\left(\frac{\delta V_{0,P}}{\delta P}\right)_T = \frac{0{,}4343C}{B+P}, \qquad (2.1)$$

где $\beta_{0,P}$ — сжимаемость и $V_{0,P}$ — удельный объем воды при давлении P (в барах), а C и B — положительные константы. Впоследствии Гибсон [23] применил уравнение Тэйта к растворам. Хотя уравнение (2.1) по существу было получено как эмпирическое, в настоящее время оно тесно связано с вопросами структуры жидкостей и может быть выведено на основе кластерной теории молекулярной ассоциации и представления о свободном пространстве, или «дырках», в жидкости [24]. Ли [33] недавно пересмотрел данные о сжимае-

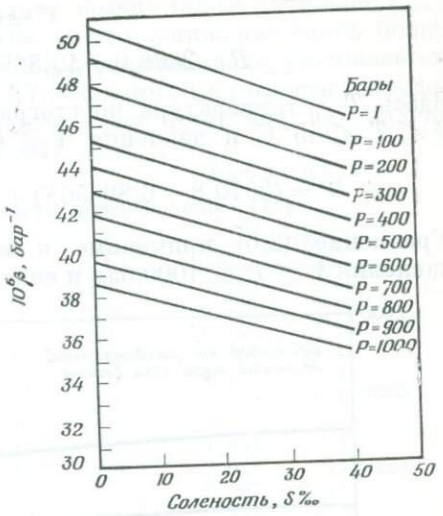
Таблица 2.3

Коэффициент B для чистой воды в барах, $C/V_{0,1\text{ атм}} = 0{,}3150$ [33]

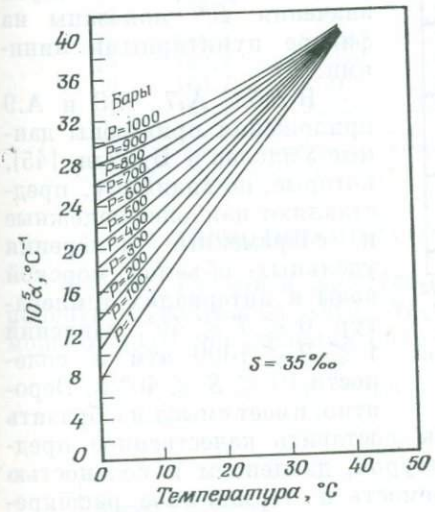
P, атм	Температура, °С					
	0	5	10	15	20	30
100	2656,2	2761,2	2820,2	2877,7	2911,9	2965,0
200	2672,1	2769,8	2840,9	2906,8	2949,3	3015,6
300	2670,0	2781,3	2839,1	2906,9	2960,0	3027,5
400	2669,1	2776,6	2837,7	2904,1	2958,2	3032,5
500	2666,3	2763,3	2836,3	2901,2	2956,3	3029,5
600	2668,5	2760,4	2835,9	2900,2	2955,4	3033,7
700	2668,2	2757,9	2837,7	2902,2	2954,5	3031,5
800	2667,7	2758,0	2837,2	2902,0	2951,4	3032,7
900	2669,2	2761,2	2836,3	2901,8	2954,3	3027,5
1000	2667,6	2762,2	2833,9	2905,1	2956,5	3028,3
Среднее	2668,1	2762,8	2836,4	2902,4	2955,2	3030,8
$\pm\sigma$	1,0	6,1	1,4	1,5	2,1	2,3
	40	50	60	70	80	90
100	3035,9	3035,1	2996,1	2947,1	2890,6	2879,6
200	3065,2	3078,5	3040,5	2982,0	2921,8	2893,9
300	3082,5	3088,6	3064,8	2998,6	2933,4	2890,0
400	3085,2	3099,1	3074,7	3021,8	2945,1	2884,2
500	3084,4	3095,2	3083,0	3033,3	2955,7	2885,3
600	3082,5	3092,6	3084,7	3038,2	2960,6	2892,4
700	3080,6	3095,0	3080,6	3043,3	2967,3	2900,6
800	3077,1	3093,8	3082,8	3044,1	2971,9	2908,8
900	3078,7	3093,5	3083,2	3044,0	2981,9	2914,6
1000	3081,1	3094,2	3080,0	3042,1	2988,2	2923,7
Среднее	3081,4	3094,8	3081,3	3038,1	2967,2	2901,3
$\pm\sigma$	2,6	1,8	2,5	7,5	13,8	14,2



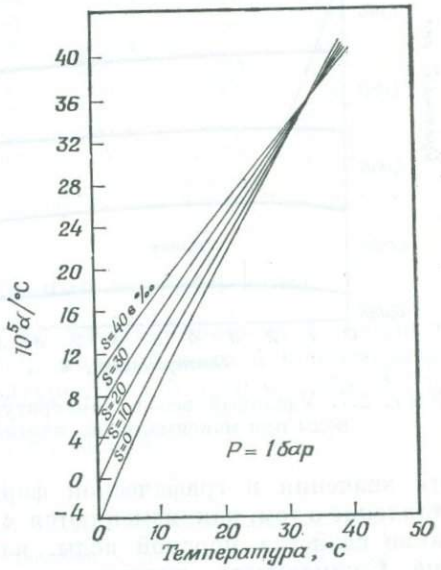
Ф и г. 2.3. Зависимость коэффициента B* для морской воды от солености [33, 16].



Ф и г. 2.4. Сжимаемость морской воды при 0° С [45].



Ф и г. 2.5. Зависимость коэффициента термического расширения морской воды от температуры и давления [45].



Ф и г. 2.6. Зависимость коэффициента термического расширения морской воды от температуры и солености [45].

мости и скорости распространения звука с точки зрения равновесного состояния воды и морской воды и пришел к выводу, что взаимосвязь PVT-свойств чистой воды хорошо описывается уравнением Тэйта в его обобщенной форме

$$V_{0,P} = V_{0,1\text{ атм}} - C \log \frac{B+P}{B+1}, \qquad (2.2)$$

а морской воды — уравнением Тэйта — Гибсона

$$V_P = V_{1\text{ атм}} - (1 - S \cdot 10^{-3})\, C \log \frac{B^*+P}{B^*+1}, \qquad (2.3)$$

где S — соленость, а

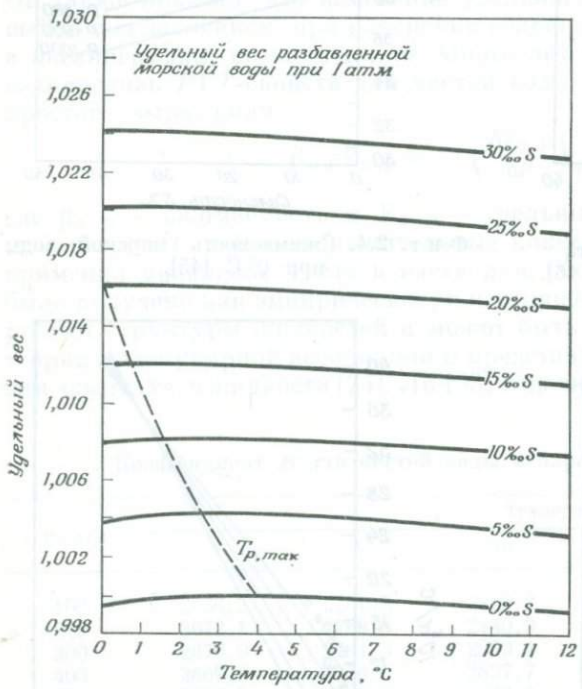
$$C = 0{,}315V_{0,1\,\text{атм}}; \tag{2.4}$$

$$B = 2668{,}0 + 19{,}867T - 0{,}311T^2 + 1{,}778 \cdot 10^{-3}T^3. \tag{2.5}$$

Здесь T — температура по стоградусной шкале для интервала температур $0 \leqslant T \leqslant 45°$ С и давления $1 \leqslant P \leqslant 1000$ бар, а

$$B^* = (2670{,}8 + 6{,}89656S) + (19{,}39 - 0{,}0703178S)\,T - 0{,}223T^2. \tag{2.6}$$

Уравнение (2.6) применимо к интервалам температуры $0 \leqslant T \leqslant 20°$ С, давления $1 \leqslant P \leqslant 1000$ бар и солености $30 \leqslant S \leqslant 40‰$. Несмотря на то что расчеты по уравнению Тэйта и другим уравнениям подобного рода, видимо, более громоздки, чем при использовании чисто эмпирических выражений, физический смысл, заложенный в этих уравнениях, делает их более предпочтительными. Значения B и B^* приведены в табл. 2.3 и фиг. 2.3. Полученные при помощи измерений скорости распространения звука значения B^* показаны на фигуре пунктирными линиями.



Ф и г. 2.7. Удельный вес и температура морской воды при максимальной плотности.

В табл. А.7, А.8 и А.9 приложения приведены данные Уилсона и Брэдли [45], которые, по-видимому, представляют наиболее надежные и современные измерения удельных объемов морской воды в интервалах температур $0 \leqslant T \leqslant 40°$, давлений $1 \leqslant P \leqslant 1000$ атм и солености $10 \leqslant S \leqslant 40‰$. Вероятно, имеет смысл изобразить эти значения в графической форме, чтобы составить качественное представление о том, как изменяются с температурой, давлением и соленостью такие свойства морской воды, как сжимаемость и термическое расширение. Сжимаемость, описываемая выражением $\beta = (1/V) \cdot (\Delta V/\Delta P)$, уменьшается с повышением давления (эта зависимость показана на фиг. 2.4 и очевидна при рассмотрении верхней кривой на фиг. 1.4 введения) и увеличением солености. Значение коэффициента теплового расширения $\alpha = (1/V)\,(\Delta V/\Delta T)$ увеличивается с повышением температуры (фиг. 2.5 и 2.6).

Изотермическая сжимаемость чистой воды обнаруживает аномалию, выражающуюся в существовании минимума вблизи 50° С [30], который сохраняется вплоть до высоких давлений [12] и объясняется структурным переходом высшего порядка в жидкой воде. Столь же удивительной аномалией является известное свойство чистой воды давать максимум плотности около 4° С, который также предположительно объясняется неким структурным переходом. Последнее свойство воды представляет собой очень важный факт, который должен быть принят во внимание в каждой теории структуры жидкой воды (гл. 1). При повышении давления температура максимальной плотности,

T_{max}, снижается, но ее снижение происходит быстрее, чем понижение температуры замерзания. Добавление электролита обычно также понижает T_{max} пропорционально концентрации электролита, но это понижение вновь более заметно, чем понижение точки замерзания. T_{max} морской воды уменьшается с повышением солености (табл. 2.4 и фиг. 2.7). Максимум плотности, определяемый зависимостью $(1 + 10^{-4}\,\Delta m)$, выражен менее отчетливо, чем максимум, определяемый уравнением $DT_m \equiv (3{,}947 - T_m)$.

Таблица 2.4

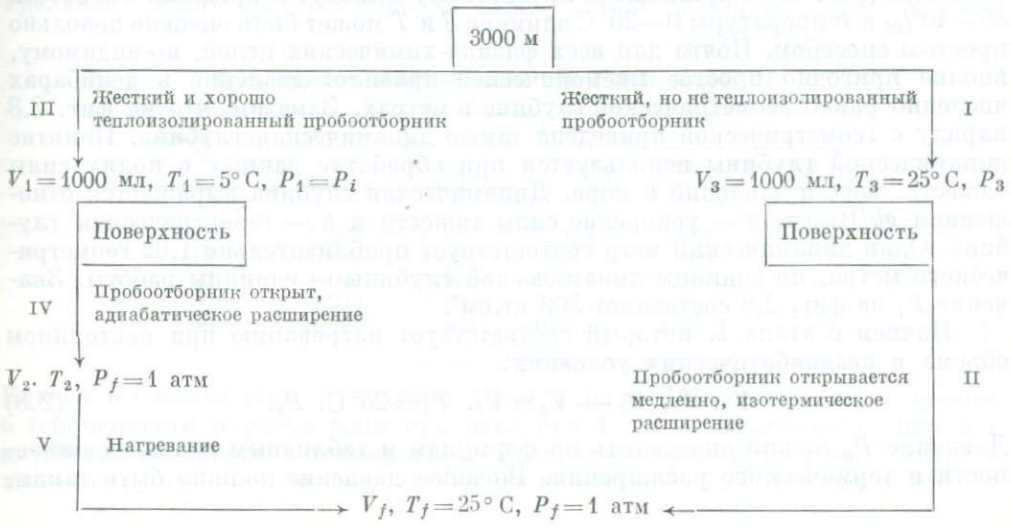
Температура максимальной плотности морской воды[1] [12]

S	Δ_m	T_m	$D_m S$	S	Δ_m	T_m	D_m/X
0	0	3,947	—	20	160,7	−0,310	2,13
1	8,5	3,743	2,04	21	168,7	−0,529	2,13
2	16,9	3,546	2,00	22	176,7	−0,744	2,13
3	25,1	3,347	2,00	23	184,8	−0,964	2,14
4	33,3	3,133	2,04	24	192,9	−1,180	2,14
5	41,5	2,926	2,04	25	201,0	−1,398	2,14
6	49,6	2,713	2,06	26	209,1	−1,613	2,14
7	57,7	2,501	2,07	27	217,2	−1,831	2,14
8	65,8	2,292	2,07	28	225,3	−2,048	2,14
9	73,8	2,075	2,07	29	233,4	−2,262	2,14
10	81,8	1,860	2,09	30	241,5	−2,473	2,14
11	89,7	1,645	2,09	31	249,7	−2,687	2,14
12	97,6	1,426	2,10	32	257,8	−2,900	2,14
13	105,6	1,210	2,11	33	265,9	−3,109	2,14
14	113,5	0,994	2,11	34	274,0	−3,318	2,14
15	121,3	0,772	2,12	35	282,2	−3,524	2,14
16	129,2	0,562	2,12	36	290,4	−3,733	2,13
17	136,9	0,342	2,12	37	298,6	−3,936	2,13
18	144,8	0,124	2,12	38	306,8	−4,138	2,13
19	152,7	−0,090	2,13	39	315,0	−4,340	2,13
20	160,7	−0,310	2,13	40	323,2	−4,541	2,12
21	168,7	−0,529	2,13	41	331,4	−4,738	2,12

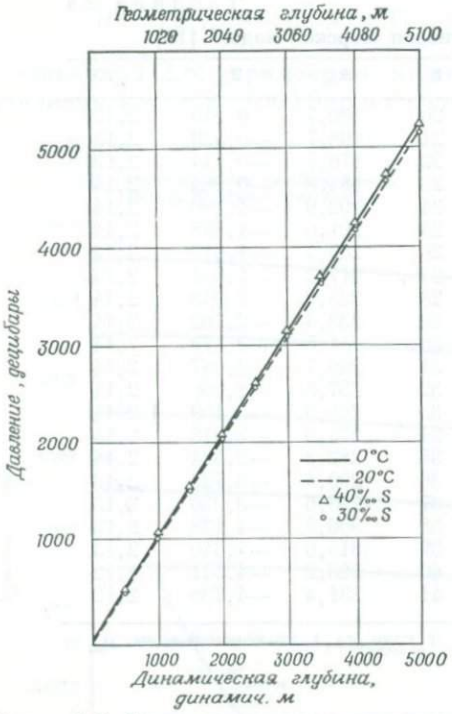
[1] Допустимые интервалы значений: $S = 1$ г соли на 1 кг морской воды, $\rho_m = 1$ г/см³, $Dt_{m/S} = 0{,}1°\,C/(г \cdot кг)$.

3. ТЕРМОДИНАМИКА *PVT*-ИЗМЕНЕНИЙ МОРСКОЙ ВОДЫ

Фэбасс, Корози и Хаг [18] измерили плотность бинарных и трехкомпонентных растворов NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, морской воды и концентратов морской воды при давлении 1 атм и температуре 25—175° С. (См. табл. А.24).



Для большей ясности рассмотрим снова математическое выражение PVT-зависимостей для воды и рассчитаем изменения термодинамических свойств при изменении условий, в которых находится проба морской воды. Допустим, что мы взяли пробу морской воды объемом 1 л с глубины 3000 м и что ее температура была равна 5° С, а соленость — 35‰. PVT-свойства и другие термодинамические свойства зависят только от начального и конечного состояний пробы, но для иллюстрации рассмотрим два существенно разных способа, с помощью которых отобранная проба может быть приведена к поверхностным условиям (25° С и 1 атм). См. схему на стр. 55.



Фиг. 2.8. Гидростатическое давление как функция динамической и геометрической глубины моря.

Предварительно отметим, что соленость определяется весовыми, а не объемными единицами (так же, как, например, моляльная концентрация m), и, следовательно, не завися от температуры и давления, является постоянной. Первая задача будет состоять в том, чтобы рассчитать исходное давление, P_i, соответствующее глубине 3000 м. При глубине D давление на единицу площади составляет

$$P_i = g \int_{x=0}^{x=h} \rho \, dx. \qquad (2.7)$$

Здесь плотность выражена величиной ρ, так как из-за сжимаемости морской воды она сама является функцией глубины, x. Положение еще более осложняется тем, что вертикальный столб морской воды в действительности никогда не отличается постоянством температуры или солености (фиг. 1.3 во введении). Тем не менее существуют многочисленные табличные данные и методы расчета плотности как функции глубины, солености и температуры (например [3]). Определение зависимости давления от глубины, выполненное таким способом (фиг. 2.8), приводит к интересному выводу: в пределах солености 30—40‰ и температуры 0—20° С влияние S и T может быть оценено довольно простым способом. Почти для всех физико-химических целей, по-видимому, вполне пригодно простое мнемоническое правило: давление в децибарах численно равно геометрической глубине в метрах. Заметим, что на фиг. 2.8 наряду с геометрической приведена также динамическая глубина. Понятие динамической глубины используется при обработке данных о полях силы тяжести, масс и давлений в море. Динамическая глубина выражается отношением $gh/10$, где g — ускорение силы тяжести и h — геометрическая глубина. Один динамический метр соответствует приблизительно 1,02 геометрического метра, но единицы динамической глубины — единицы работы. Значение P_i на фиг. 2.8 составляет 306 кг/см^2.

Начнем с этапа I, который соответствует нагреванию при постоянном объеме в неадиабатических условиях:

$$V_i,\ T_i,\ P_i \longrightarrow V_3 = V_i,\ T_3 = 25^\circ\text{C},\ P_3. \qquad (2.8)$$

Давление P_3 можно определить по формулам и табличным данным сжимаемости и термического расширения. Внешнее давление должно быть таким,

чтобы объем пробы морской воды при 25° С уменьшился снова до объема $V_3 = 1000$ мл. Чтобы упростить эту процедуру, находят удельный объем морской воды с соленостью 35‰, при давлении 306 кг/см² и температуре 5° С в табл. А.7, а затем может быть найдено давление, соответствующее этому удельному объему (0,9605 мл/г) при 25° С. Значение P_3, полученное таким способом или с помощью интерполяции табличных данных, составляет 423 кг/см². Отметим, что из-за меньшей сжимаемости морской воды полученное значение много больше соответствующей величины для чистой воды: $P_3 = 396$ кг/см².

Затем следует аналогичный расчет изменения термодинамических величин I этапа (2.8): теплосодержания, или энтальпии ΔH, свободной энергии ΔF, и энтропии ΔS. Связь между этими величинами выражается простым уравнением

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S. \tag{2.9}$$

Для этапа I

$$\Delta H_I = m \int_{T_i}^{T_3} C_V \, dT + \int_{P_i}^{P_3} V \, dP, \tag{2.10}$$

где m — масса пробы. Непосредственных определений теплоемкости C_V при постоянном объеме не имеется. Она выражается формулой

$$C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V, \tag{2.11}$$

где E — количество энергии в системе; в то же время величина теплоемкости морской воды при постоянном давлении равна

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p, \tag{2.12}$$

а C_V и C_p связаны отношением

$$C_V = C_p - \frac{\alpha^2 VT}{\beta}. \tag{2.13}$$

Здесь α — коэффициент теплового расширения, а β, как и ранее,— сжимаемость. Используя значения α, приведенные в табл. А.9, и значения β из табл. А.8, находим, что различие между C_V и C_p достаточно мало. При температуре 5° С и давлении 306 кг/см² разность $C_p - C_v$ составляет 0,0001 кал/(г·°С), а при 25° С и давлении 423 кг/см² она не превышает 0,001 кал/(г·°С). Соответствующие значения для чистой воды составляют 0,00003 и 0,001 кал/(г·°С). Удельная теплоемкость морской воды была измерена при 1 атм

Таблица 2.5

Теплоемкость морской воды при 1 атм, кал/(г·°С)

Температура, °С	S, ‰				
	0	10	20	30	40
0	1,005	0,989	0,974	0,959	0,946
10	1,002	0,987	0,973	0,960	0,947
20	1,000	0,986	0,973	0,961	0,949
30	0,999	0,986	0,974	0,962	0,950
40	0,998	0,986	0,974	0,963	0,951

Коксом и Смитом [10], а недавно Бромли и др. [4] опубликовали данные о теплоемкости морской воды при давлении 1 атм, измеренные в широком интервале солености и температуры. Результаты этих двух работ согласуются между собой, и мы используем их ниже (табл. 2.5). Бромли и др. [4]

на основании полученных ими результатов вывели эмпирическое уравнение

$$C_p = 1{,}0049 - 0{,}0016210S + (3{,}5261 \cdot 10^{-6}S^2) - [(3{,}2506 - 0{,}14795S + 7{,}7765 \cdot 10^{-4}S^2) \cdot 10^{-4}T] + [(3{,}8013 - 0{,}12084S + 6{,}121 \cdot 10^{-4}S^2) \cdot 10^{-6}T^2], \quad (2.14)$$

где T — температура по стоградусной шкале, а S — соленость. В уравнении (2.14) и табл. 2.5 приведены пересчитанные значения солености, поскольку авторы использовали необычные значения солености в весовых процентах.

При рассмотрении табл. 2.5 становится очевидной важная особенность, впервые подмеченная Коксом и Смитом [10] и заключающаяся в том, что знак температурной зависимости C_p меняется на обратный при переходе от чистой к морской воде. Эти авторы указывали также, что связь между удельной теплоемкостью чистой воды и ее структурными изменениями, еще недостаточно понятая, может явиться основой для объяснения некоторых пока необъяснимых фактов, таких, как существование минимума зависимости C_p от T для чистой воды вблизи 40° С или проявление при температуре ниже 5° С тенденции к разбросу экспериментальных значений C_p. Надежных данных для оценки зависимости C_p от давления, по-видимому, не существует. Свердруп с соавторами [43] приводят таблицу разностей между значениями C_p морской воды при некотором давлении и при 1 атм, основанную на расчетах Экмана [15], но, как и Экман, делают вывод, что температурный коэффициент изменения C_p в морской воде остается тем же, что и для чистой воды. Учитывая сказанное выше, эти данные представляются весьма сомнительными. Фофонофф [19] предлагает следующую зависимость C_p от давления:

$$\left(\frac{\delta C_p}{\delta P}\right)_{T,\,S} = -T\left(\frac{\delta^2 V_S}{\delta T^2}\right)_{P,\,S}, \quad (2.15)$$

где V_S — удельный объем, а величина $(\delta^2 V_S/\delta T^2)$ при 0° С и $35^0/_{00}$ равна $+13{,}2 \cdot 10^{-6}$, поэтому $(\delta C_p/\delta P) \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Эта величина, к счастью, столь незначительна, что ею вполне можно пренебречь. Автор надеется, что вышесказанное не будет лишним даже сейчас, когда столь много научных усилий щедро тратится на получение основных термодинамических данных для чистой воды и водных растворов электролитов, включая морскую воду, особенно в условиях высокого гидростатического давления. Эти данные необходимы не только для практического использования, но, как считает автор, и для развития представлений о структуре жидкой воды и влиянии на нее температуры, давления и растворенных компонентов.

Возвращаясь к нашему примеру, заменим величину C_v примерно равной величиной C_p и подставим ее значение из уравнения (2.14) или табл. 2.5 в уравнение (2.10). Для этапа I получаем значение $\Delta H = 22{,}95$ ккал. Изменение энтропии ΔS на этапе I выражается уравнением

$$\Delta S_{\mathrm{I}} = m \int_{T_i}^{T_3} C_v\, d(\ln T) - \int_{P_i}^{P_3} \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P dP, \quad (2.16)$$

и его величина в заданных пределах равна 67,38 кал/К.

Этап II соответствует изотермическому расширению, и ΔH описывается следующим выражением:

$$\Delta H_{\mathrm{II}} = -m \int_{P_3}^{P_4} \mu C_p\, dP. \quad (2.17)$$

Здесь m — масса (равная 1037 г, как следует из величин удельных объемов, приведенных в табл. А.7), а μ — коэффициент Джоуля — Томсона

$$\mu = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H, \tag{2.18}$$

который можно определить по данным табл. А.30. Отсюда можно получить значение $\Delta H_{\text{II}} = +955$ кал. ΔS на этапе II равно

$$\Delta S_{\text{II}} = -\int_{P_3}^{P_f} \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P dP, \tag{2.19}$$

где $(\delta V/\delta T)_p = V\alpha$, поэтому изменение энтропии составляет $+3{,}15$ кал/К. Отсюда при помощи уравнения (2.9) получаем значение ΔF_{II}, равное $+15$ кал.

Теперь рассмотрим второй случай. На этапе III величины ΔH, ΔS, ΔF равны нулю. На этапе IV, который соответствует адиабатическому расширению, ΔH и ΔS определяются следующими выражениями:

$$\Delta H_{\text{IV}} = -m\int_{P_i}^{P_f} \mu C_p\, dP + m\int_{T_i}^{T_2} C_p\, dT = -86 \text{ кал} \tag{2.20}$$

и

$$\Delta S_{\text{IV}} = -m\int_{T_i}^{T_2} C_v d\ln T - \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P dP = 1{,}12 \text{ кал/К}. \tag{2.21}$$

Заметим, что первый член уравнения (2.21), стоящий справа от знака равенства, почти равен нулю, так как изменение температуры (табл. А.30) составляет лишь около 0,3° С. Последним этапом в данном случае является простое нагревание пробы, поэтому

$$\Delta H_v = m\int_{T_2}^{T_f} C_p\, dT = 19{,}850 \text{ кал}. \tag{2.22}$$

В рассматриваемых пределах температурная зависимость C_p близка к линейной, поэтому, вместо того чтобы исследовать C_p как функцию T, в уравнении (2.22) можно просто использовать среднее значение C_p. Соответствующее значение ΔS равно

$$\Delta S_v = m\int_{T_2}^{T_f} C_p d\ln T = 68{,}5 \text{ кал/К} \tag{2.23}$$

Пренебрегая небольшими изменениями объема пробы, связанными с изменением температуры и давления, мы привели указанные два случая, чтобы максимально приблизиться к реально существующим условиям отбора проб. Однако они не особенно подходят для расчета изменений термодинамических свойств. В общем случае мы должны стремиться к тому, чтобы выбранный способ был удобен для термодинамических расчетов, поскольку, как уже отмечалось выше, рассматриваемые свойства зависят только от исходного и конечного состояний. Например, понижение давления до 1 атм при постоянной температуре приводит к значениям

$$\Delta H_{\text{VI}} = -m\int_{P_i}^{P_f} \mu C_p\, dP = 211 \text{ кал} \tag{2.24}$$

$$\Delta S_{\text{VI}} = -\int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P dP = +1{,}12 \text{ кал/К}, \tag{2.25}$$

вследствие того что нагревание производится при постоянном давлении, изменение ΔF_{VI} составляет —101 кал (этап V).

Во всех трех случаях полные изменения ΔS хорошо согласуются между собой: 70,5, 69,6 и 69,6 кал/К, но совпадение в значениях ΔH несколько хуже: 23,905, 19,764 и 20,061 кал. Расхождения данных в основном связаны с выбором коэффициента Джоуля — Томсона для тех или иных пределов.

Кроме того, представляет интерес сравнение полученных выше данных для морской воды с соленостью $35^0/_{00}$ со значениями для дистиллированной воды, приводимыми Дарси [12]: $\Delta H_I = 21{,}284$ кал, $\Delta S_I = 71{,}17$ кал/К, $\Delta H_I = 940$ кал, $\Delta S_{II} = 17$ кал/К, $\Delta H_T = 22{,}224$ кал и $\Delta S_T = 73{,}8$ кал/К. Разница вполне ощутима.

В адиабатическом процессе система не обменивается теплотой с окружающей средой. Такие процессы вполне возможны при извлечении пробы морской воды из глубин океана. Вообще адиабатические явления играют очень важную роль в физической океанографии. При опускании массы воды на глубину в отсутствие хорошей циркуляции или потоков тепла увеличение давления приводит к повышению ее температуры, тогда как температура восходящей массы воды вследствие адиабатического уменьшения давления может понижаться. Адиабатическое изменение температуры при вертикальном перемещении на один сантиметр рассчитывается по уравнению

$$\Delta T = 10^5 \frac{T\alpha}{JC_p} g\rho, \tag{2.26}$$

где α — коэффициент теплового расширения, ρ — плотность, g — ускорение силы тяжести, T — температура в градусах Кельвина и J — механический эквивалент теплоты. Если пробу морской воды поднимают с некоторой глубины на поверхность, то температура, которой она достигает вследствие адиабатического снижения давления, носит название *потенциальной температуры*. В табл. А.30 приведены величины адиабатического охлаждения, из которых можно получить значения потенциальной температуры.

4. АКТИВНОСТИ, КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТЕЙ И ТЕОРИЯ ДЕБАЯ — ХЮККЕЛЯ

В предыдущем разделе мы рассмотрели изменение термодинамических свойств морской воды в зависимости от температуры и давления, но почти не останавливались на влиянии третьего фактора, имеющего важное значение в океанографии,— солености. Эта умышленная забывчивость позволяет нам снова вернуться к данному вопросу и более строго оценить значение концентрации водных растворов электролитов, т. е. солености, особенно при величинах, характерных для морской воды. При этом необходимо ввести два дополнительных понятия. Первое из них, парциальная мольная доля частиц определенного типа, является простой термодинамической формальностью, тогда как второе — активность частиц — понятие далеко не простое.

При появлении в воде растворенных компонентов ее физико-химические свойства изменяются. Но такие изменения *не* прямо пропорциональны количеству добавляемого вещества, и это становится особенно заметным при высоких концентрациях раствора. Обычно указанные изменения свойств раствора приводят к тому, что растворенное вещество становится менее эффективным. Это отмечается как для сильных, так и для слабых электролитов и, следовательно, не может быть отнесено на счет неполной диссоциации растворенного вещества. Чтобы описать такие водные растворы электролитов, как морская вода, нам придется воспользоваться не просто концентрацией, а *эффективной* концентрацией частиц, и именно ее подразумевает понятие активности.

По мере увеличения содержания электролита, например NaCl, в водном растворе на концентрационных кривых даже при очень больших разбавле-

ниях появляются отклонения от линейной зависимости (фиг. 2.1 и 2.2). Частицы электролита взаимодействуют с частицами растворителя (фиг. 2.1) и между собой (фиг. 2.2). Химическая действенность, если можно так сказать, иона в растворе связана с концентрацией довольно сложной зависимостью. Поэтому общая концентрация ионов сама по себе не отражает достаточно определенно их эффективного количества или влияния, и необходимо введение нового понятия — *активности* иона. Активность a_i находящегося в растворе иона типа i описывается выражением

$$\overline{F}_i \equiv \left(\frac{\delta F}{\delta n_i}\right)_{n_s,\, n_j,\, T,\, p} \equiv \overline{F}_i^{\circ} + RT \ln a_i, \tag{2.27}$$

где $\overline{F}_i$ — парциальная мольная свободная энергия Гиббса или химический потенциал, а обозначения s и j относятся к растворителю и ко всем остальным ионам.

Активность может быть определена многими экспериментальными методами, в том числе путем измерения электродвижущих сил, точки замерзания, осмотического давления и давления пара. Для того чтобы легче установить связь между активностью частиц в растворе и основной его характеристикой — концентрацией частиц, вводится еще одна величина, называемая *коэффициентом активности. Рациональный коэффициент активности*, γ_R, являющийся безразмерной величиной, носит такое название вследствие того, что в идеальном растворе он всегда равен единице, и его величина определяется из выражения

$$a_i \equiv \gamma_{R,\,i} N_i, \tag{2.28}$$

где N_i — мольная доля растворенного вещества i. Однако концентрация раствора чаще выражается в единицах моляльности (или молярности), чем в мольных долях, поэтому большее практическое применение находит выражение

$$a_i \equiv \gamma_i m_i, \tag{2.29}$$

где γ_i — *практический коэффициент активности*, а m_i — моляльная концентрация частиц типа i. Коэффициент активности может быть также выражен с помощью молярной концентрации, но он менее удобен при термодинамических расчетах.

Уравнение (2.27) описывает воображаемый процесс, а именно изменение концентрации вносимого в раствор иона без учета принципа электронейтральности. Поэтому с точки зрения строгости определения, несмотря на продолжающуюся в литературе дискуссию, Гуггенгейм [27] справедливо настаивает на бессмысленности использования понятий активностей и коэффициентов активности индивидуальных ионов в растворе. Экспериментально может быть измерена только активность электролита в целом (включая *оба* иона — катион и анион); тем не менее мы воспользуемся широко распространенной практикой применения индивидуальных активностей ионов и коэффициентов их активностей, считая эти величины реальными. Рассмотрим процесс диссоциации обобщенного электролита

$$\mathrm{C}_n\mathrm{A}_m \rightleftarrows n\mathrm{C}^{z_\mathrm{C}} + m\mathrm{A}^{z_\mathrm{A}}, \tag{2.30}$$

где z_C и z_A — заряды катиона C и аниона A соответственно. *Средняя активность* $a_\pm$ равна

$$a_\pm^{n+m} \equiv a_\mathrm{C}^n a_\mathrm{A}^m, \tag{2.31}$$

средний коэффициент активности

$$\gamma_\pm^{n+m} \equiv \gamma_\mathrm{C}^n \gamma_\mathrm{A}^m \tag{2.32}$$

и *средняя ионная моляльность*

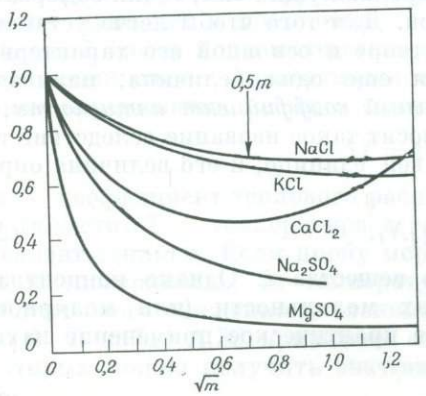
$$m_{\pm}^{n+m} \equiv m_{\mathrm{C}}^{n} m_{\mathrm{A}}^{m}. \qquad (2.33)$$

Активность определяется по отношению к стандартному состоянию [$\overline{F}_i^0$ в уравнении (2.27)]. В случае водных растворов электролитов стандартное состояние растворенного вещества выбирается таким, чтобы при всех температурах и давлениях выполнялось равенство

$$\lim_{m \to \infty} \gamma_{\pm} = 1. \qquad (2.34)$$

При таком состоянии $a_{\pm}$ равна единице, но так как ее соответствие единице может быть случайным, то это условие равенства недостаточно для определения стандартного состояния растворенного вещества.

В табл. А.15 приложения даны значения активности и коэффициентов активности некоторых компонентов морской воды. На фиг. 2.9, которая построена по данным, приведенным в обширных таблицах Робинсона и Стокса [41], показана концентрационная зависимость полных ионных коэффициентов активности некоторых электролитов. Температурная зависимость активности выражается уравнением



Фиг. 2.9. Концентрационная зависимость некоторых средних ионных коэффициентов активности.

$$\left(\frac{\delta \ln a_i}{\delta T}\right)_{m,\,P} = -\frac{\overline{H}_i - \overline{H}_i^{\circ}}{RT^2}, \qquad (2.35)$$

где $\overline{H}_i$ — парциальное моляльное теплосодержание. Для водного раствора NaCl температурная зависимость γ выражена слабо: ее значение равно 0,638 при 0° С, затем проходит через максимум при температуре около 50° С, достигая 0,655, и к 100° С вновь уменьшается до 0,622 [40]. Зависимость от давления описывается выражением

$$\left(\frac{\delta \ln a_i}{\delta P}\right)_{T,\,m} = \frac{\overline{V}_i}{RT}, \qquad (2.36)$$

где $\overline{V}_i$ — парциальный моляльный свободный объем компонента i. Значения парциальных моляльных объемов ионов и сжимаемостей можно найти в таблицах статьи [38], в которой рассматривается влияние давления на ионное равновесие в чистой и морской воде, а также в более поздних обзорах [48, 36, 13].

Растворитель, как и растворенное вещество, также имеет свой коэффициент активности. Активность чистой воды при выбранном стандартном состоянии равна единице и незначительно понижается в присутствии электролита. Например, при 25° С активность воды снижается от 0,99665 до 0,98355 при увеличении концентрации NaCl от 0,1 до 0,5 m.

Для практических целей коэффициент активности можно рассматривать просто как надуманный фактор, а именно как число, учитывающее при увеличении концентрации частиц изменение их активности, которое в свою очередь можно заменить соответствующим выражением для константы термодинамического равновесия (гл. 6). Тем не менее было бы неплохо уметь рассчитывать коэффициенты активности, исходя из теоретических представлений. Такая теория существует — теория Дебая — Хюккеля [11]. Неоднократные проверки ее показали, что она очень хорошо подходит для *разбав-*

ленных растворов и получила поэтому всеобщее признание. Хотя морская вода по отношению к NaCl не является разбавленным раствором, теория Дебая — Хюккеля служит в качестве первого приближения для теоретического анализа такого более концентрированного раствора и, несомненно, дает достаточную гарантию для получения правильного представления об его основных свойствах.

Теория Дебая — Хюккеля постулирует, что если бы ион не имел заряда, его коэффициент активности был бы равен единице, а его растворы подчинялись бы закону Генри:

$$a_i = CN_i. \tag{2.37}$$

Здесь C — константа и N_i — мольная доля. Другими словами, отклонение от идеального, обнаруживаемое в реальных растворах, является результатом общего взаимодействия электрических зарядов, появляющихся в растворе вместе с ионами. Каждый ион в растворе окружен ионной атмосферой противоположного знака. Плотность заряда в ней наибольшая вблизи иона и уменьшается по мере удаления от иона. В то же время общий заряд атмосферы равен величине заряда иона, но противоположен по знаку. Используя распределение Больцмана и более общую форму Пуассона для выражения закона Кулона, Дебай и Хюккель показали, что электрический потенциал ψ_i иона, соответствующий окружающей его атмосфере, равен

$$\psi_i = -\frac{z_i \bar{e}}{\varepsilon} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa \overset{\circ}{a}}. \tag{2.38}$$

Величина $\varkappa$ дается выражением

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi \bar{e}^2 N}{1000 \varepsilon kT} \sum c_j z_j^2. \tag{2.39}$$

Здесь N — число Авогадро (см. табл. А.1), $\bar{e}$ — единица электрического заряда, ε — диэлектрическая постоянная среды, считающейся непрерывной, $\overset{\circ}{a}$ — расстояние наибольшего сближения ионов в растворе, а c_j и z_j — соответственно молярные концентрации и заряды всех ионов, находящихся в растворе. В разбавленном растворе влияние ионной атмосферы пропорционально ее полному заряду, расположенному на расстоянии $1/\varkappa$ от центрального иона: $1/\varkappa$ определяет, таким образом, кажущийся радиус ионной атмосферы. Рассматривая работу электрических зарядов всех ионов раствора при данной концентрации, можно показать, что коэффициент активности равен

$$\ln \gamma_i = \frac{N \bar{e}^2 \varkappa z_i^2}{2\varepsilon RT}. \tag{2.40}$$

Ионная сила I раствора может быть рассмотрена на основе моляльности или молярности (для предельно разбавленных растворов эти концентрации количественно равны одна другой); в последнем случае

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum c_j z_j^2. \tag{2.41}$$

Объединяя уравнения (2.39) и (2.40), переходя к десятичным логарифмам и подставляя значения универсальных постоянных, получаем

$$\log \gamma_i = -\frac{1{,}824 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{\frac{3}{2}}} z_i^2 \sqrt{I} = -A z_i^2 \sqrt{I}, \tag{2.42}$$

где A — константа, характеристика растворителя при данной температуре.

Для водного раствора одного сильного 1 : 1 электролита при 25° С выражение принимает более простой вид:

$$\log \gamma_{\pm} = -0{,}509 \sqrt{I}. \tag{2.43}$$

Уравнения (2.42) и (2.43) носят название предельного закона Дебая — Хюккеля, поскольку они применимы только к растворам с величиной ионной силы $I = 0{,}01$, а строго выполняются только для предельно разбавленных растворов. При выводе уравнения (2.42) член $\kappa\mathring{a}$, входящий в знаменатель (2.38), не был принят во внимание в связи с тем, что в сильно разбавленных растворах он настолько меньше единицы, что им можно пренебречь. Для растворов, достигающих концентрации около 0,1 m, восстанавливая опущенную величину, можно получить следующие уравнения, справедливые для этой области концентраций:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_{\mathrm{C}}z_{\mathrm{A}}\sqrt{I}}{1+\mathring{a}\kappa} \tag{2.44}$$

или

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_{\mathrm{C}}z_{\mathrm{A}}\sqrt{I}}{1+\mathring{a}B\sqrt{I}}. \tag{2.45}$$

Величина B включает в себя универсальные постоянные, ε и T, и равна для воды $0{,}325 \cdot 10^8$ при 0° С и $0{,}329 \cdot 10^8$ при 25° С. Расстояние наибольшего сближения $\mathring{a}$ может быть получено из величины эффективных радиусов ионов в растворе; оно равно $4{,}4 \cdot 10^{-8}$ см для NaCl и $3{,}4 \cdot 10^{-8}$ см для $MgSO_4$ [29]. Для еще более концентрированных растворов Хюккель, исходя из уравнения (2.45), учел понятие «высаливания» и вывел уравнение

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_{\mathrm{C}}z_{\mathrm{A}}\sqrt{I}}{1+\mathring{a}B\sqrt{I}} + C\sqrt{I}, \tag{2.46}$$

которое соблюдается для многих электролитов вплоть до концентрации $3M$, однако константу C необходимо определять экспериментально.

В заключение рассмотрим некоторые методы определения коэффициентов активности. Основными методами являются следующие:

измерение температуры замерзания,
измерение температуры кипения,
сравнение изопиестических давлений пара,
измерение осмотического коэффициента,
измерение электродвижущих сил,
измерение растворимости.

В табл. А.15 сведены результаты различных измерений коэффициентов активности компонентов морской воды. Данные по температуре замерзания морской воды приведены в табл. 13.3 и А.31, а данные по температуре кипения — в табл. А.32. Таблицы А.31 и А.33 содержат результаты измерения снижения давления паров, табл. 11.10 — зависимость давления паров над морской водой (с соленостью $35\,^0/_{00}$) от температуры, а табл. А.31, А.33 и А.34 — осмотические давления. Руш и Джонсон обнаружили [42], что осмотические коэффициенты искусственной морской воды достаточно хорошо совпадают с коэффициентами для растворов NaCl, которые имеют точно такую же ионную силу, при условии, что учтено присутствие в морской воде двухвалентных ионов. Осмотическое давление морской воды при 0° С ϕ_{SW}, выраженное в атмосферах, равно

$$\phi_{\mathrm{SW},\,0^\circ\mathrm{C}} = -12{,}08T_f, \tag{2.47}$$

где T_f — температура замерзания по стоградусной шкале. При температуре T (та же температурная шкала)

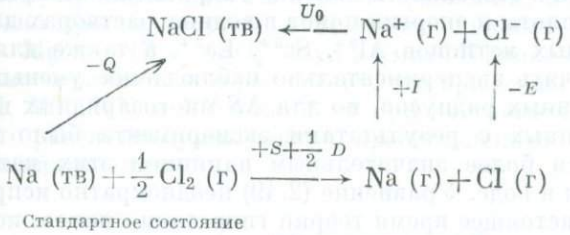
$$\phi_{\mathrm{SW},\,T^\circ\mathrm{C}} = \phi_{\mathrm{SW},\,0^\circ\mathrm{C}} \left(\frac{273+T}{273}\right), \tag{2.48}$$

где значение $\phi_{\mathrm{SW},\,0^\circ\mathrm{C}}$ может быть рассчитано из (2.47) или взято из табл. А.31 [9]. Осмотическое давление морской воды и других растворов электролитов, таких, как биологические жидкости, имеет важное значение для биологии, так как оно является основным фактором, регулирующим перенос воды и растворенных веществ через биологические мембраны.

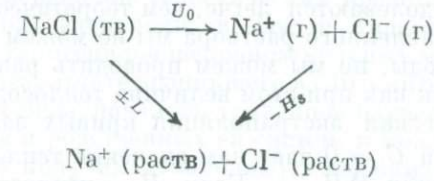
5. ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ, РАЗБАВЛЕНИЯ И СМЕШЕНИЯ

В предыдущей главе мы подробно обсудили со *структурной* точки зрения вопрос о том, что происходит при растворении NaCl в воде, когда готовится проба «морской воды». Рассмотрим теперь термодинамическую, или же *энергетическую*, сторону процесса растворения электролита.

Энергия образования вещества в большинстве случаев может быть определена при помощи так называемого цикла Борна — Габера, например, в случае NaCl.



Здесь U_0 — энергия кристаллической решетки NaCl, I — потенциал ионизации атома Na, E — сродство к электрону атома Cl, S — энергия сублимации атома Na, D — энергия диссоциации молекулы Cl_2 и Q — теплота образования NaCl (тв). Для NaCl эти величины соответственно равны 180,4; 118,0; 90,7; 26,0; 57,8 и 90,2 ккал/моль. Рассматриваемый цикл может быть распространен также на процесс растворения вещества в подходящем растворителе:



где H_s — энергия сольватации газообразных ионов, а L — наблюдаемая теплота растворения при бесконечном разбавлении. Термодинамические характеристики некоторых ионов, входящих в состав морской воды, приведены в табл. 2.6. Энергия, необходимая для переноса иона из среды с диэлектрической постоянной ε_1, в воду, имеющую диэлектрическую постоянную ε_2, определяется уравнением Борна

$$H_s = \frac{z^2}{2r}\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2}\right), \tag{2.49}$$

где z — заряд иона, а r — его радиус. Из этого уравнения наглядно видно, сколь важное значение имеет очень высокая величина диэлектрической постоянной воды, но, помимо качественной стороны вопроса, применение этого

Таблица 2.6

Стандартные свободные энергии, теплоты образования и энтропии ионов, входящих в состав морской воды, при 25° С

Ион	$\Delta F°$ ккал/моль	$\Delta H°$ ккал/моль	$\Delta S°$ кал/°С·моль
Na^+	—62,59	—57,5	14,0
K^+	—67,43	—60,3	24,2
Mg^{2+}	—107,8	—110,2	—31,6
Ca^{2+}	—132,7	—129,5	—11,4
Sr^{2+}	—133,2	—130,0	—7,3
Cl^-	—31,33	—39,9	13,50
Br^-	—24,58	—28,7	19,7
SO_4^{2-}	—176,1	—216,3	4,4
CO_3^{2-}	—126,4	—160,5	—13,0
OH^-	—37,59	—54,8	—2,49
H^+	0	0	0 (стандартное состояние)

уравнения сильно ограничено тем, что в нем совершенно не учтены структурные эффекты в воде и в особенности явление гидратации. Например, Глюкауф [25], рассчитав теплоты и энергии ионов в водных растворах для щелочных и щелочноземельных катионов Al^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, а также для анионов галогенов, сумел получить экспериментально наблюдаемое уменьшение ΔH и ΔS с увеличением ионных радиусов, но для ΔS многозарядных ионов совпадение расчетных данных с результатами эксперимента было меньшим. Последнее определяется более значительным влиянием этих катионов на структурные изменения в воде. Уравнение (2.49) неоднократно исправлялось и дополнялось, но «в настоящее время теории гидратации ионов, использующие представления о диэлектрическом континууме и основанные на уравнении Борна, по-видимому, достигли асимптотического предела своей применимости и полезной отдачи» [6].

Также не удается непосредственно измерить теплоту растворения в воде отдельной молекулы электролита, например NaCl, так как энергетические изменения при добавлении ионов Na^+ и Cl^- к воде зависят не только от температуры (и, вероятно, давления), но и от того, какое количество Na^+ и Cl^- (или любых других ионов) уже имелось в растворе. Однако экспериментальные затруднения преодолеваются легче, чем теоретические. Хотя для получения бесконечно разбавленного раствора мы не можем добавить бесконечно большое количество воды, но мы можем проводить разбавление бесконечно малыми ступенями. Так как при этом величина теплосодержания изменяется аддитивно, то графическая экстраполяция кривых зависимости $\Delta H_{c1 \to c2}$ от $\sqrt{C}$ к концентрации $C = 0$ дает нам значение теплоты растворения при бесконечном разбавлении $\Delta H_{c_1 \to 0}$. Если H — теплосодержание раствора, а H_s и H_e — молярные теплосодержания соответственно чистого растворителя и растворенного вещества, то изменение теплосодержания при образовании раствора

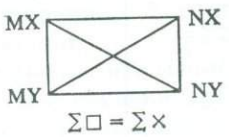
$$\Delta H = H - (n_s H_s + n_e H_e), \tag{2.50}$$

где n_s и n_e — число молей растворителя и растворенного вещества. Величина $\Delta H/n_e$ называется *полной интегральной теплотой растворения*. Дифференцирование уравнения (2.50) по n_e при постоянных T, P и n_s дает величину парциальной или дифференциальной теплоты растворения растворенного вещества:

$$\left[\frac{\delta(\Delta H)}{\delta n_e}\right]_{T,P,n_s} = \left(\frac{\delta H}{\delta n_e}\right)_{T,P,n_s} - H_e = \overline{H}_e - H_e, \tag{2.51}$$

где $\overline{H}_e$ называется *парциальным моляльным теплосодержанием* растворенного вещества. Теплоты разбавления водных растворов NaCl были определены авторами работы [28], и полученные ими экспериментальные значения промежуточных теплот разбавления в интервале между концентрациями c_1 и c_2 приведены в табл. 2.7. Значения интегральных теплот разбавления $\Delta H_{1\to 0}$ и относительных парциальных моляльных теплосодержаний NaCl и H_2O, рассчитанные по данным табл. 2.7, приведены в табл. 2.8.

Примерный расчет, основанный на данных этих таблиц, показывает, что тепловые изменения, происходящие в естественных условиях при смешении соленых морских вод с пресными речными водами или с атмосферными осадками, должны быть очень незначительны. Для 1 кг морской воды при 10° С изменение солености с 35 до $34‰$ вызывает изменение теплосодержания менее чем на одну десятую калории. Из-за того что в рассматриваемых условиях эффект оказывается столь небольшим, можно вместо морской воды оценивать аналогичные свойства водного раствора NaCl соответствующей концентрации. Такое приближение, конечно, не вполне строгое, но существует слишком мало данных о теплотах растворения таких электролитов типа 2 : 2, как $MgSO_4$, а поскольку теплота растворения таких слабых электролитов включает теплоту их диссоциации, проблема осложняется еще больше. Процесс смешения растворов разных электролитов изучен в еще меньшей степени; более того, работы, проводившиеся в этом направлении, посвящены исследованию сравнительно простых систем, а не таких сложных асимметричных систем, как $Na^+ — Mg^{2+} — Cl^- — SO_4^{2-}$. Вуд и Смит [47] показали, что прямоугольно-диагональное правило, которое гласит, что при смешении растворов электролитов MX, MY, NX и NY типа 1 : 1 при постоянной ионной силе раствора имеет место равенство суммы теплот, представленных сторонами прямоугольника и его диагоналями,



выполняется при 25° С в пределах изученных концентраций 0,1—0,5 m для хлоридов, бромидов и нитратов лития, натрия и калия. Они приводят этот результат в подтверждение теоретических представлений Фридмана [22] о смешанных растворах электролитов. Вуд и Андерсон исследовали также смешанные растворы галогенидов щелочноземельных металлов [46].

В то же время в результате возникшего в США интереса к проблеме опреснения морской воды сейчас началось усиленное изучение термодинамических свойств морской воды и родственных ей систем, и можно надеяться, что в недалеком будущем мы получим необходимую информацию для решения рассматриваемых вопросов. Очень мало внимания уделяется изучению действия давления на упомянутые свойства. Если учесть, что давление способно изменять структуру воды, результаты таких исследований могли бы представить значительный интерес. Применение современных термодинамических теорий к водным растворам ограничено растворами очень низких концентраций ($\sqrt{c} < 0{,}1$), и в области больших разбавлений такие свойства, как теплота растворения, по-видимому, подчиняются простой предельной зависимости от $\sqrt{c}$ [29]. Можно надеяться, что с притоком новой информации появятся более логичные теории, в которых будут учтены взаимодействия как между частицами растворенного вещества, так и между ними и растворителем, а также учтена роль структуры воды. При растворении в воде газов, частицы которых не имеют заряда, диэлектрические эффекты практически не затуше-

Таблица 2.7

Теплоты разбавления водных растворов NaCl, кал/моль [28]

c_1	c_2	25° C	20° C	15° C	10° C
0,816m	0,02025m	+39,6	+73,7	—	—
0,816	0,0425	+54,0	+86,8	—	—
0,404	0,01025	−30,6	−6,45	−25,5	+60,8
0,404	0,02025	−18,1	+6,2	−34,4	+68,3
0,2	0,00512	−57,1	−41,8	−20,7	−1,9
0,2	0,0101	−48,8	−32,7	−14,2	+4,9
0,1	0,00257	−65,1	−50,3	−40,3	−26,3
0,1	0,00507	−55,9	−43,5	−32,7	−22,1
0,05	0,001285	−56,2	−49,2	−39,1	28,9
0,05	0,002535	−51,1	−43,9	−34,7	−24,6
0,025	0,000642	−46,4	−45,9	−38,0	30,6
0,025	0,00128	−41,1	−39,9	−33,1	−28,1
0,0125	0,000322	−34,6	−32,2	−32,5	−24,7
0,0125	0,000634	−30,8	−30,4	−29,0	23,3
0,00625	0,000161	−27,6	−25,3	−23,7	—
0,00625	0,000318	−24,6	−20,2	−20,2	—

Таблица 2.8

Интегральные теплоты разбавления и относительные парциальные моляльные теплоемкости водных растворов NaCl [28]

	Интегральные теплоты разбавления, кал/моль, NaCl				Парциальная моляльная теплоемкость, кал/моль, NaCl				Парциальная моляльная теплоемкость, кал/моль, H_2O			
M	25° C	20° C	15° C	10° C	25° C	20° C	15° C	10° C	25° C	20° C	15° C	10° C
0,0001	−4,2	−3,7	−3,4	−2,3	6,3	5,3	4,7	3,0	−0,0000038	−0,0000036	−0,0000024	−0,0000013
0,0005	−9,4	−8,2	−7,7	−4,3	14,8	13,1	12,0	8,3	−0,000049	−0,000044	−0,000039	−0,000036
0,001	−13,2	−11,6	−10,8	−7,5	20,1	17,9	16,5	11,5	−0,00012	−0,00011	−0,00010	−0,000072
0,003	−29,6	−26,0	−24,3	−16,9	42,2	38,1	35,8	25,6	−0,0011	−0,0011	−0,0010	−0,00078
0,01	−39,3	−36,2	−33,3	−23,9	55,8	51,0	46,0	34,8	−0,0030	−0,0027	−0,0029	0,0020
0,05	−71,3	−63,5	−54,2	−40,6	93,7	76,3	65,0	43,2	−0,020	−0,012	−0,0098	−0,0028
0,1	−86,5	−70,0	−58,3	−38,6	99,6	76,6	57,7	30,2	−0,024	0,051	0,00011	0,015
0,2	−87,6	−68,3	−46,3	−18,3	85,0	54,2	9,4	−20,0	0,0094	0,44	0,13	0,14
0,404	−69,4	−42,3	−6,6	27,2	30,0	−19,4	−89,9	−130,0	0,28	2,11	0,70	0,65
0,816	−11,7	+23,5	—	—	−123,3	−169,7	—	—	1,19	—	—	—

вывают их структурного вклада. Термодинамика этих процессов в значительной степени помогает осветить проблему локальных изменений структуры воды.

6. РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мы видели, что энергетика процессов, происходящих при введении заряженной частицы в воду, в большинстве случаев может быть описана на основе представлений о переносе заряда из среды с одной диэлектрической проницаемостью в другую, и по крайней мере в разбавленных растворах возникающие в воде структурные эффекты мало заметны. Если же в воду попадает незаряженная частица, можно ожидать, что термодинамика процесса будет определяться главным образом структурными изменениями воды. Не следует, однако, забывать, что гидрофобная гидратация таких частиц, отражающая, по всей вероятности, локальное изменение вокруг них структуры воды, коренным образом отличается от кулоновской гидратации заряженных частиц. При рассмотрении незаряженных частиц основное внимание мы уделим инертным газам, поскольку при этом устраняются дополнительные осложнения, связанные с химическими взаимодействиями, например, с такими, которые происходят при растворении CO_2. Наши замечания, касающиеся инертных газов, будут также относиться к более насущной проблеме растворения инертных компонентов атмосферы, таких, как O_2 и N_2, в морской воде. Термодинамика растворения инертных газов в чистой воде и в водных растворах электролитов совершенно необычна, отличаясь, в частности, резко выраженными отрицательными изменениями энтальпии и энтропии. Такое явление противоположно процессу, наблюдаемому при растворении этих газов в «обычных» жидкостях, где вызываемое растворенными частицами ослабление межмолекулярных сил растворителя ведет к увеличению парциальной мольной энтропии. Этот феномен можно интерпретировать на основе представлений о влиянии растворенных частиц на структуру жидкой воды в их непосредственном окружении.

Для объяснения отрицательной энтальпии растворения инертных газов в воде Эли [17] рассматривает двухступенчатый процесс растворения: образование «дырки», или полости, в растворителе и последующее попадание молекулы газа в эту полость. Но хотя эта идея позволяет объяснить знак ΔH_s, Ланге и Ватцель еще до ее возникновения [32] отмечали, что большая абсолютная величина $|\Delta H_s|$, по-видимому, указывает на возникновение определенных химических связей между растворенным веществом и растворителем.

В табл. 2.9 приведены теплоты и энтропии испарения газов из их водных растворов, рассчитанные Фрэнком и Эвансом [21]. При сравнении мольных энтропий испарения газов ΔS_v из воды с аналогичными термодинамическими величинами для других «обычных» растворителей (фиг. 2.10) становится ясно, что водные растворы отличаются не только значительно более высокими значениями этой величины, но в большинстве случаев и сильнее выраженной температурной зависимостью. Фрэнк и Эванс [21] пришли к заключению, что «когда атом благородного газа или молекула неэлектролита переходят в водный раствор... они изменяют структуру воды в направлении усиления ее «кристалличности»— вода, так сказать, строит микроскопический айсберг вокруг частицы», но при этом Фрэнк и Эванс предусмотрительно оговаривают, что они не считают структуру такого айсберга идентичной структуре льда-I_h. Впоследствии Бен-Наим [1] модифицировал модель Фрэнка — Эванса; он предположил, что вокруг молекулы растворенного вещества не образуется новой структуры воды, а ее появление в растворе вызывает лишь частичное изменение уже существовавшей структуры.

Клаузен и Полглейс [5] приписывают такой локальной структуре природу обычных кристаллогидратов, в то время как Полинг [39] предпочитает

Таблица 2.9

Теплоты и энтропии испарения газов из водных растворов [21]

Раств. газ	T, °C	ΔH	$\Delta S'^{\circ}$	Раств. газ	T, °C	ΔH	ΔS°
H_2	25	1280	26,0	C_2H_2	25	3360	25,6
	40	426	23,7	He	25	840	26,5
	80	—170	21,8		50	710	26,1
N_2	25	2140	29,8		80	550	25,5
	40	1990	29,3	Ne	25	1880	28,8
	80	180	23,9		50	1280	26,6
CO	25	3910	29,8		80	580	24,7
	40	1970	28,5	Ar	25	2730	30,2
	80	10	22,6		50	1840	27,2
O_2	25	2990	31,3		80	710	23,5
	40	2070	30,1	Kr	25	3550	32,3
NO	25	2680	29,4		50	2350	27,8
	40	2270	28,1		80	740	23,2
CO_2	25	4730	30,6	Xe	25	4490	33,6
	40	3870	28,2		50	2680	28,0
COS	25	5800	35,1		80	720	22,1
N_2O	25	4840	31,6	Rn	25	5050	34,3
CH_4	25	3180	31,8		50	3100	28,2
C_2H_6	25	4430	35,4		80	720	21,1
C_2H_4	25	3790	31,3				

рассматривать ее как некоторого рода клатратное соединение (гл. 1 и фиг. 1.13). Природа такой структуры обсуждалась в гл. 1, но в любом случае она должна представлять собой пример гидрофобной гидратации. Термодинамические свойства растворенных в воде тетраалкиламмониевых ионов имеют много общего с термодинамическими свойствами растворенных инертных газов. Увеличение размера радикала R в ионе R_4N^+ приводит к ослаблению эффективного заряда иона, и поэтому гомологический ряд этих соединений образует целый спектр растворов от чисто ионных до неполярных, в которых проявляются и кулоновское взаимодействие, и гидрофобная гидратация (фиг. 3.6).

Влияние присутствующих в растворе электролитов на растворение инертных [1] газов в водных растворах наиболее подробно исследовано в недавно опубликованной работе [2] на примере растворимости аргона. При увеличении концентрации электролита в водном растворе стандартная свободная энергия ΔF° переноса молекулы газа из чистой воды в раствор увеличивается, тогда как при повышении температуры эта величина резко уменьшается. Присутствие электролита препятствует процессу растворения газа главным образом потому, что под влиянием электролита взаимное расположение молекул растворителя в ближайшем окружении растворенной молекулы газа нарушается, и поэтому растворимость неполярных частиц уменьшается — происходит их «высаливание» [34]. Грин и Карритт [26] исследовали «высаливание» O_2 из морской воды. Они приводят избыточные парциальные молярные термодинамические величины для процесса растворения O_2 в морской воде, представленные в табл. 2.10, и считают, что отношение растворимости O_2 в морской воде к его растворимости в чистой воде β лучше всего выражается экспоненциальной зависимостью (фиг. 2.11). С повышением температуры «высаливание» уменьшается. Авторы заключают, что растворение газа приводит к «большей структурной упорядоченности молекул воды вблизи растворенных частиц газа... и что добавление солей, содер-

[1] Имея в виду рассмотренное выше явление взаимодействия этих газов с водой, очевидно, что термин « инертный» в данном случае не соответствует его истинному смыслу.

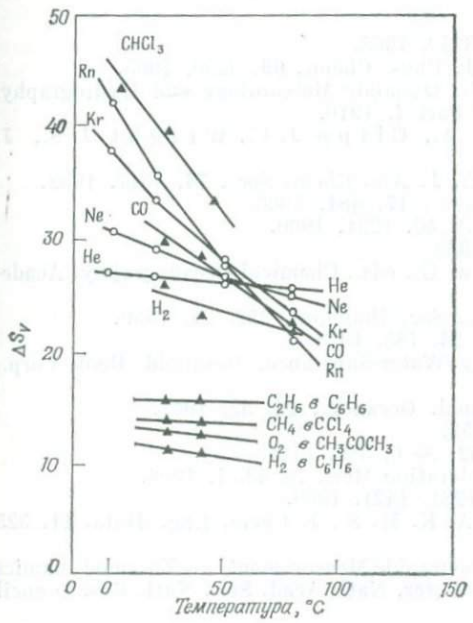
Таблица 2.10

Избыточные парциальные молярные термодинамические величины[1] для процесса растворения кислорода в морской воде [26]

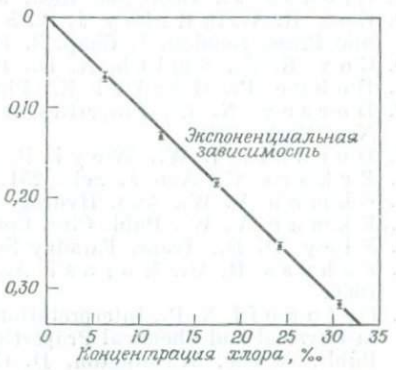
T, °C	Кал (моль O_2)$^{-1}$ (ед. Cl)$^{-1}$		Кал·°C^{-1} (моль O_2)$^{-1}$ (ед. Cl)	
	$\Delta\widetilde{F}^{XS}_{O_2}$	$\Delta\widetilde{H}^{XS}_{O_2}$	$\Delta\widetilde{S}^{XS}_{O_2}$	$\Delta\widetilde{C}^{XS}_{pO_2}$
0	6,92	24,3	0,064	(—0,7)
10	6,43	17,3	0,038	(—0,7)
20	6,14	10,0	0,013	(—0,7)
30	6,12	2,5	—0,012	(—0,8)

[1] Приводимые здесь избыточные значения соответствуют изменению полной термодинамической величины в результате переноса одного моля кислорода из гипотетического раствора, в литре которого содержится один моль кислорода, в гипотетический молярный раствор морской воды на единицу хлоридности. Единица Cl: размерность, отражающая долю хлора в солях морской воды.

жащихся в морской воде, вызывает разрушение образовавшейся таким образом структуры». Кулоновская гидратная оболочка электролита в смысле влияния на молекулы воды достаточно успешно конкурирует с гидрофобной гидратной оболочкой растворенного неэлектролита, чтобы вызвать разрушение последней. Гидрофобная гидратная оболочка маскирует гидрофобный характер растворенной молекулы газа, при ее уменьшении этот



Фиг. 2.10. Мольные энтропии испарения газов из воды в сравнении с другими растворителями при 25° С [21].



Фиг. 2.11. Изменение растворимости кислорода в зависимости от содержания хлора [26].

характер становится для растворителя более очевидным, и поэтому жидкая фаза выталкивает газ с большей силой, растворимость газа уменьшается, а это и есть «высаливание».

7. ВЫВОДЫ

В отношении процессов, которые в основном определяются поведением растворителя, часто можно аппроксимировать свойства морской воды свойствами 0,5 M раствора NaCl, или иногда даже свойствами чистой воды, но

в отношении процессов, которые сильно зависят от изменения свойств растворенного вещества, такое приближение всегда будет слишком грубым. Для расчета *PVT*- и термодинамических свойств морской воды могут быть использованы эмпирические уравнения, но достаточно строгих теоретических уравнений не существует, и во многих случаях отсутствуют необходимые данные для расчетов. Зависимость свойств раствора от концентрации электролита довольно сложна, и для того, чтобы ее описать, вводится понятие активности растворенного вещества. В случае разбавленных растворов необходимые расчеты могут быть сделаны на основе теории Дебая — Хюккеля. Для разбавленных растворов теплота растворения оценивается из энергии, необходимой для переноса иона из среды с одной диэлектрической постоянной в другую (по уравнению Борна), но для более концентрированных и смешанных растворов электролитов такой подход неприменим. Тепловые эффекты, которые наблюдаются при разбавлении морской воды, к счастью, достаточно малы. В случае растворения в морской воде не реагирующих с ней и не имеющих заряда газов, таких, как O_2, термодинамика процесса определяется структурными изменениями в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ben-Naim A. J. Phys. Chem., **69**, 3240, 1965.
2. Ben-Naim A., Egel-Thal M., J. Phys. Chem., **69**, 3250, 1965.
3. Bjerknes V., Sandström J. W., Dynamic Meteorology and Hydrography, Carnegie Inst. Washington, Publ., № 88, Part I, 1910.
4. Bromley L. A., Desaussure V. A., Clipp J. C., Wright J. S., J. Chem. Eng. Data, **12**, 202, 1967.
5. Claussen W. F., Polglase M. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4817, 1952.
6. Conway B. G., Ann. Rev. Phys. Chem., **17**, 481, 1966.
7. Craig H., Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.), **46**, 1221, 1960.
8. Crease J., Deep.-Sea Res., **9**, 209, 1962.
9. Cox R. A., in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 3, 1965.
10. Cox R. A., Smith N. D., Proc. Roy. Soc. (London), **252**, 21, 1959.
11. Debye P., Hückel E., Physik. Z., **24**, 185, 1923.
12. Dorsey N. E., Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Book Corp., New York, 1940.
13. Duedall I. W., Weyl P. K., Limnol. Oceanog., **12**, 52, 1967.
14. Eckart C., Am. J. Sci., **251**, 225, 1958.
15. Ekman V. W., Ann. Hydrog. Berlin, **42**, № 6, 340, 1914.
16. Ekman V. W., Publ. Circ. Conseil Exploration Mer., № 43, 1, 1908.
17. Eley D. D., Trans. Faraday Soc., **35**, 1281, 1421, 1939.
18. Fabuss B. M., Korosi A., Hug A. K. M. S., J. Chem. Eng. Data, **11**, 325 1966.
19. Fofonoff N. P., Interpretation of Oceanographic Measurements — Thermodynamics in Physical and Chemical Properties of Sea Water, Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council Publ., № 600, Washington, D. C., 1959.
20. Fofonoff N. P., Physical Properties of Sea-Water, in Hill M. H., ed., The Sea Interscience New York, I, 1962.
21. Frank H. S., Evans M. W., J. Chem. Phys., **13**, 507, 1945.
22. Friedman N. L., J. Chem. Phys., **22**, 1134, 1960.
23. Gibson R. E., J. Am. Chem. Soc., **56**, 4, 1934; **57**, 284, 1935.
24. Ginell R., J. Chem. Phys., **34**, 1249, 1961.
25. Glueckauf E., Trans. Faraday Soc., **60**, 572, 1964.
26. Green E. J., Carritt D. E., Science, **157**, 191, 1967.
27. Guggenheim E. A., Thermodynamics, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1949.
28. Gulbransen E. A., Robinson A. L., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2637, 1934.
29. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed., Reinhold, New York, 1958.
30. Kell G. S., Whalley E., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A258**, 565, 1965.
31. Knudsen M., Hydrographical Tables, G. E. C. Gad, Copenhagen, 1901.
32. Lange E., Watzel R., Z. Physik. Chem., **A182**, 1, 1938.
33. Li Y-H., J. Geophys. Res., **72**, 2665, 1967.

34. Long F. A., McDevitt W. F., Chem. Rev., **51**, 119, 1952.
35. Montgomery R. B., Cray D. E., ed., American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill, Book Co., New York, 1957.
36. Mukerjee P., J. Phys. Chem., **65**, 740, 1961.
37. Newton M. S., Kennedy G. C., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **23**, 88, 1965.
38. Owen B. B., Brinkley S. R., Jr., Chem. Rev., **29**, 461, 1941; see also Owen B. B., Natl. Bur. Std. Cir., № 524, 193, 1953.
39. Pauling L., Science, **134**, 15, 1961.
40. Robinson R. A., Harned H. S., Chem. Rev., **28**, 419, 1941.
41. Robinson R. A., Stokes R. H., Electrolyte Solutions, 2nd ed., Butterworths Sci. Pub., London, 1959.
42. Rush R. M., Johnson J. S., J. Chem. Eng. Data, **11**, 590, 1966.
43. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1942.
44. Tait P. C., Rept. Sci. Results Voyage H. M. S. Challenger, **2**, Pt. IV, 1, 1888.
45. Wilson W., Bradley D., Specific Volume, Thermal Expansion, and Isothermal Compressibility of Sea Water, U.S.N. Ord. Lab. Rept. N NOLTR-66-103, June 2, 1966.
46. Wood R. H., Anderson H. L., J. Phys. Chem., **70**, 992, 1966.
47. Wood R. H., Smith R. W., J. Phys. Chem., **69**, 2974, 1965.
48. Zen E. A., Geochim. Cosmochim. Acta, **12**, 103, 1957.

ГЛАВА 3

Процессы переноса в растворах

1. ВВЕДЕНИЕ

Молекула воды или растворенный в морской воде ион могут перемещаться в пространстве двумя различными способами: во-первых, вместе с частицами из своего окружения вследствие перемещения большой массы воды океаническими течениями, водоворотами, приливами, отливами и конвекционными потоками; во-вторых, движение указанной частицы может рассматриваться на молекулярном уровне как индивидуальное по отношению к соседним частицам, т. е. как результат диффузии. Течение Гольфстрим в районе Чесапикского залива переносит воду со скоростью до 300 см/с, а коэффициент самодиффузии чистой воды при 25° С составляет всего лишь $2{,}57 \cdot 10^{-5}$ см^2/с [80]. Отсюда ясно, что массоперенос при процессах первого рода играет значительно более важную роль в перемешивании воды в океане, чем при процессах второго рода. Однако нельзя сказать, что значение диффузионных процессов для химической океанографии невелико. Напротив, частицы химических веществ сталкиваются и реагируют между собой в области, принадлежащей границе движущейся водной массы, но, кроме того, то же самое происходит и внутри этой массы, вследствие чего скорость некоторых химических реакций в океане все же может зависеть от скорости диффузионных процессов. Более того, многие важные химические превращения наблюдаются, например, в «застойных зонах» в непосредственной близости от поверхности (гл. 11) или в поровых водах морских осадков (гл. 12), где скорость химических реакций определяется обычно диффузионными процессами. И наконец, изучение различных движений частиц растворителя и растворенного вещества оказывается очень ценным потому, что позволяет уточнить наши представления о структуре такого раствора электролитов, как морская вода.

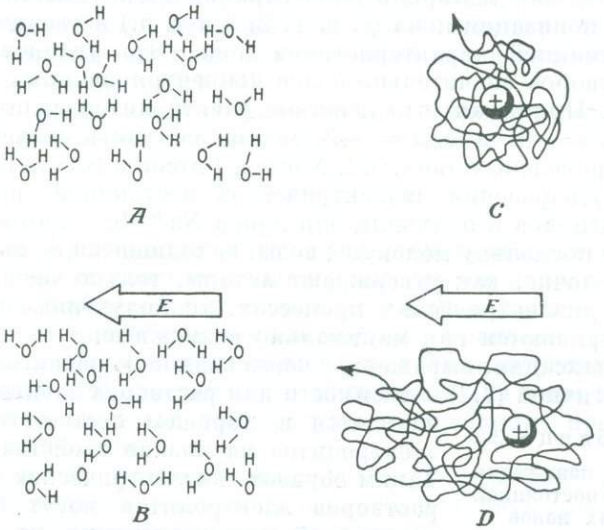
2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

Молекула воды как единое целое может испытывать два типа движений — трансляционное и вращательное. Как мы видели, для нее характерна большая величина дипольного момента, поэтому во внешнем электрическом поле она стремится повернуться и принять положение, соответствующее направлению приложенного поля (фиг. 3.1, *A* и 3.1, *B*). Время релаксации τ вращательного процесса может быть определено на основе измерений частотной зависимости полной диэлектрической постоянной в переменном электрическом поле, и такие результаты (табл. 3.1) оказываются весьма показательными [8]. При определенной температуре наблюдается только одна величина времени релаксации, и это говорит о том, что происходит переориентация частиц только одного типа. Экспериментальные результаты точно подчиняются следующей теоретической зависимости:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \tag{3.1}$$

где η — вязкость, а r — радиус переориентирующейся частицы. Значение r, рассчитанное по этому уравнению, не только близко к константе, величина

которой не зависит от температуры, но и хорошо согласуется со значением радиуса молекулы воды 1,38 Å, установленным из рентгеновских измерений. И это снова показывает, что единственные переориентирующиеся частицы в жидкой воде — мономеры, а не какие-либо полимерные формы $(H_2O)_n$.



Ф и г. 3.1. Влияние внешнего электрического поля на движение частиц растворителя и растворенного вещества.

Аналогичные релаксационные измерения, проведенные с тяжелой водой, показали, что отношение времен релаксации τ_{D_2O}/τ_{H_2O} очень близко по величине к отношению вязкостей η_{D_2O}/η_{H_2O} (табл. 3.1). Основываясь на этом, Колли, Хастед и Ритсон [8] предположили, что процессы диэлектрической релаксации и вязкого течения в воде определяются одним и тем же механизмом.

Таблица 3.1

Время диэлектрической релаксации молекул воды

T, °C	Время релаксации, τ, с	Радиус, Å	τ_{D_2O}/τ_{H_2O}	η_{D_2O}/η_{H_2O}
0	$17{,}7\cdot10^{-12}$	1,44	—	—
10	12,6	1,44	1,30	1,29
20	9,5	1,45	1,27	1,25
30	7,4	1,45	1,24	1,22
40	5,9	1,46	1,21	1,19
50	4,8	1,46	—	—
60	4,0	1,46	—	—

Результаты измерения диэлектрической релаксации служат веским доказательством в пользу того, что в чистой жидкой воде имеется ощутимое количество «свободных» вращающихся мономерных молекул. В присутствии электролита кулоновское поле иона должно оказывать заметное влияние на способность ближайших и, возможно, даже более удаленных молекул воды к вращательным движениям. По мере добавления электролита к воде уменьшаются как диэлектрическая постоянная, так и время диэлектрической

релаксации, причем такая зависимость близка к линейной:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{c}{2} \Sigma n_i \delta_i, \qquad (3.2)$$

где ε_0 — статическая диэлектрическая постоянная чистой воды (равная 79,30 при 25° С), c — молярная концентрация электролита, $n_i\delta_i$ — произведение степени ионизации иона (т. е. 1, 2, 3 и т. д.) на величину δ_i, которая является постоянной характеристикой иона. Это уравнение справедливо даже для растворов значительно более концентрированных (2M NaCl), чем морская вода. Принимая, что действие электролитов аддитивно и задавая значения $\delta_{Na^+} = -8$ и $\delta_{Cl^-} = -3$, можно получить значения для других ионов, и они приведены в табл. 3.2. Хастед, Ритсон и Колли [28], основываясь на величине уменьшения диэлектрической постоянной, рассчитали числа гидратации катионов и получили для ионов Na^+ Mg^{2+} соответственно значения 4 и 14. Но поскольку молекулы воды, находящиеся во внутренней гидратационной оболочке, как утверждают авторы, только *частично* защищены от участия в диэлектрических процессах, то полученные гидратационные числа рассматриваются как минимально возможные.

Время релаксации, выраженное через волновую релаксацию, также приводит к аналогичной (3.2) зависимости для растворов электролитов, которая находится в хорошем соответствии с влиянием электролитов на вязкие свойства растворов [28]. Таким образом, диэлектрические свойства водных растворов электролитов могут быть объяснены, по крайней мере качественно, на основе представления о структурно-упрочняющих и структурно-разрушающих свойствах ионов.

Таблица 3.2

Коэффициенты понижения диэлектрической постоянной для некоторых ионов

Ион	δ_i
Li^+	—11
Na^+	—8
K^+	—8
Mg^{2+}	—24
Cl^-	—3
I^-	—7
SO_4^{2-}	—7

При расстоянии от точечного заряда вплоть до 2 Å осуществляется полное диэлектрическое насыщение растворителя, затем диэлектрическая проницаемость быстро уменьшается и на расстоянии около 4 Å влияние заряда практически исчезает, а величина диэлектрической постоянной достигает своего обычного для данного раствора значения. В области диэлектрического насыщения находится только первый гидратационный слой, поэтому в случае одновалентных ионов наблюдаемое уменьшение диэлектрической постоянной должно определяться преимущественно первичной гидратной оболочкой. Шеллман [74] подсчитал, что если даже принять расстояние равным 2 Å, уменьшение диэлектрической постоянной составит всего лишь около 17%, и поэтому значение диэлектрической постоянной, вероятно, можно с достаточной уверенностью использовать в подавляющем большинстве расчетов взаимодействия ион-ионного типа.

В последние годы появился еще один мощный метод исследования вращательных движений молекул воды в растворе, основанный на явлении ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который «при изучении упрочнения и разрушения структуры растворов электролитов представляется более надежным, чем ... диэлектрический метод» [83]. Но и метод ЯМР приводит к тем же качественным выводам, а именно что анионы и такие катионы, как K^+ и Cs^+, способствуют увеличению текучести воды и облегчают вращение ее молекул, тогда как Na^+ и особенно ионы типа Mg^{2+} и Ca^{2+} препятствуют вращению молекул воды.

3. ДИФФУЗИЯ

В морской воде молекулы воды и частицы растворенных веществ находятся в состоянии непрерывного поступательного трансляционного движения.

Микроскопически гомогенная частица, помещенная в морскую воду, вследствие возбуждения при соударениях совершает «беспорядочное перемещение» (фиг. 3.1, *C*), но если имеется в наличии градиент потенциала, определяемый градиентом температуры или концентрации (магнитными и гравитационными полями Земли можно пренебречь) или же если рассматривается ион, находящийся в электрическом поле, движение частицы *в целом* перестает быть совершенно беспорядочным и она начинает двигаться в определенном предпочтительном направлении (фиг. 3.1, *D*).

Коэффициент диффузии D, упоминавшийся в начале настоящей главы, определяется из уравнения первого закона диффузии Фика:

$$J = -D\frac{\delta c}{\delta x}, \tag{3.3}$$

где поток вещества J равен количеству определенного вещества, проходящего через единицу площади плоскости, перпендикулярной направлению потока, в единицу времени и выраженного в моль /(см^2·с$^{-1}$), а $\delta c/\delta x$ — градиент концентрации в направлении потока в моль/(см^3·см). Уравнение (3.3) легко распространить на процессы, происходящие в трех измерениях. Свердруп, Джонсон и Флеминг [76] отмечают, что значение D для воды почти не изменяется в интервале значений температуры и солености, представляющих интерес для океанографии.

Применение метода радиоактивных изотопов позволило Вану [79, 80] измерить коэффициенты самодиффузии в воде и получить для температур 5, 10, 15 и 25° С значения коэффициента D, равные соответственно 1,43, 1,68, 1,97 и $2{,}57\cdot10^{-5}$ см^2/с. Для интерпретации этих результатов Ван использует представление о квазикристаллической структуре жидкой воды, хотя диффузия сама по себе, по-видимому, определяется только движением одиночных молекул воды, а не тех, которые связаны водородными связями в тетраэдрическую структуру. Диффузию и другие явления переноса, интересующие нас в данный момент, можно рассматривать с точки зрения кинетики процессов, тогда для расчета энергии активации E_a может быть использовано уравнение Аррениуса

$$\text{Скорость диффузии} = Ce^{-Ea/RT}, \tag{3.4}$$

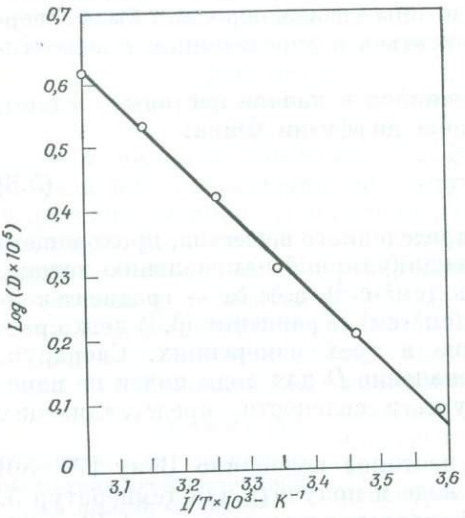
где C — константа, определяемая по углу наклона зависимости $\log D$ от $1/T$ (фиг. 3.2) [22], а T — температура в градусах Кельвина. Величина E_a самодиффузии в воде в среднем составляет 4,5 ккал/моль для интервала температур 10—50° С, но ниже 5° С с понижением температуры она быстро увеличивается, достигая при 0° С значения 6,4 ккал/моль [22]. Если диэлектрическая релаксация и самодиффузия в воде определяются одним и тем же механизмом, то

$$D = \frac{d^2}{\tau}, \tag{3.5}$$

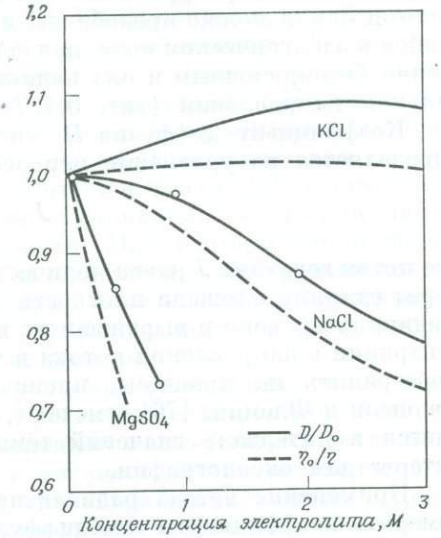
где τ — время релаксации, а d — среднее расстояние между двумя последовательными положениями равновесия диффундирующей частицы в структуре воды. Используя значения τ, приводимые в [8], и собственные оценки величины D, Ван [80] получил основное значение длины скачка молекулы воды, равное 3,7 Å, и, кроме того, обнаружил, что в интервале 5—25° С длина скачка не зависит от температуры, что можно было предполагать, имея в виду малое изменение удельного объема воды.

Исследование влияния электролитов на самодиффузию в воде [11, 59] не обманывает наших ожиданий — электролиты, уменьшающие текучесть воды, понижают величину D, а электролиты, увеличивающие текучесть, повышают ее. Концентрационная зависимость отношения коэффициента самодиффузии молекул воды в растворе к коэффициенту самодиффузии в чи-

стой воде D/D_0 изменяется параллельно зависимости для обратной величины относительной вязкости η_0/η (фиг. 3.3). Заметим, что наиболее сильно (фиг. 3.3) самодиффузия молекул воды уменьшается в присутствии $MgSO_4$.



Ф и г. 3.2. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии воды [79].



Ф и г. 3.3. Влияние добавок электролитов на величину относительной самодиффузии (D/D_0) в воде при 25° С [11].

Если мы теперь рассмотрим диффузию электролитов в воде (табл. 3.3), то сразу же заметим некоторые сходные черты с процессом самодиффузии. Те ионы, которые упрочняют водную структуру в своем окружении, двигаются медленнее, и в рассмотренном выше случае $MgSO_4$ частицы этого электролита отличаются особенно низкой величиной коэффициента диффузии. Ион Cs^+ увеличивает подвижность ближайших молекул воды, и величина

Таблица 3.3

Коэффициенты диффузии некоторых электролитов в морской воде при 25° С

Концентрация, М	NaCl	KCl	CsCl	$CaCl_2$	$SrCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
				см²/с · 10⁵			
0,005	1,560	1,934	1,978	1,179	1,219	1,123	0,710
0,01	1,545	1,917	1,958	—	—	—	—
0,05	1,507	1,864	—	—	—	—	—
0,10	1,483	1,844	1,971	—	—	—	—
0,50	1,474	1,850	1,860	—	—	—	—
1,00	1,404	1,892	1,902	—	—	—	—
1,50	1,473	1,943	—	—	—	—	—

коэффициента диффузии CsCl также включена в табл. 3.3, хотя эта соль и не относится к основным компонентам морской воды. Как и следовало ожидать, этот электролит имеет более высокое значение D, чем другие рассматриваемые электролиты. Но при более детальном изучении данных табл. 3.3 выявляются и некоторые отличия от процесса самодиффузии воды. Например, при изменении величины D в зависимости от концентрации обнаруживаются минимумы для NaCl, KCl и CsCl, тогда как аналогичные кривые концентрационной зависимости таких свойств, как относительная вязкость, дают максимум для NaCl и минимумы для KCl и CsCl (фиг. 1.25). Теория диффузии ионов в вод-

ных растворах электролитов, и особенно в смешанных и концентрированных растворах, настолько же сложна, насколько и несовершенна. Изменение коэффициентов диффузии ионов и самодиффузии молекул воды в пределах температур и концентраций, представляющих интерес для океанографии, выражено слишком слабо, и более или менее ясное представление о молекулярных процессах, определяющих явления переноса в морской воде скорее всего можно будет составить лишь при дальнейшем рассмотрении вязкости и электропроводности. Поэтому в дальнейшем мы не будем возвращаться к проблеме диффузии. В заключение следует остановиться на работе Ричардсона, Бергштейнсона и др. [70], в которой была измерена зависимость D_{NaCl} от давления в искусственной «морской воде», состоящей из водного раствора NaCl с концентрацией электролита 3,5 вес.%. Исследование зависимости оказалось очень сложным и, хотя при возрастании давления от 1 до 1000 бар, *по-видимому*, наблюдается увеличение указанного коэффициента на 7%, экспериментальная ошибка была так велика, что авторы вынуждены сделать заключение о пренебрежимо малой величине наблюдаемого эффекта. В то же время они не исключают возможности более сильного влияния давления на изменение рассматриваемой величины в таких сложных многокомпонентных системах, как реальная морская вода.

Некоторые наиболее современные оценки коэффициентов диффузии газов в чистой воде приведены в табл. А.27.

4. ВЯЗКОСТЬ

На первый взгляд вязкость представляется простым и ясным свойством, но, по мере того как пытаешься понять ее, она становится все сложнее и непонятнее. При исследовании процессов, происходящих в морской воде, нас может заинтересовать вопрос о внутреннем трении в жидкости или о силах, которые противодействуют отрыву молекулярных или ионных компонентов раствора друг от друга. До сих пор классическим методом исследования вязкости является определение величины сдвиговой вязкости на поверхности какого-либо инородного тела. Иногда предлагаются и другие, новые методы исследования вязких свойств, и они, по-видимому, могут найти применение. Поэтому мы не будем уклоняться от их рассмотрения, хотя автор не считает их вполне удовлетворительными.

Мы уже сталкивались с тем, что вязкость является параметром, особенно чувствительным к структуре жидкости, и она,-по-видимому, относится именно

Таблица 3.4

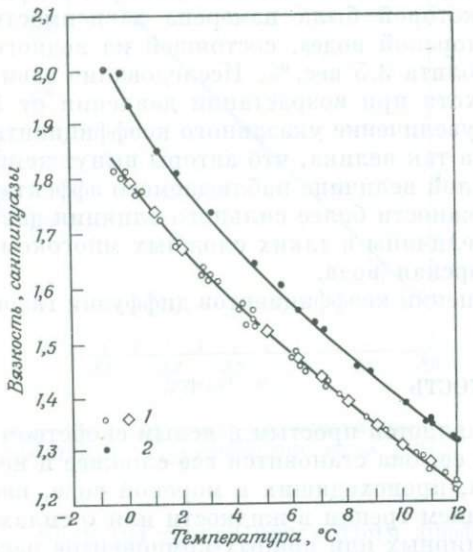
Относительная вязкость морской воды при 1 атм [1] [12]

T, °C	$5‰$ S	$10‰$ S	$20‰$ S	$30‰$ S	$40‰$ S
0	1,009	1,017	1,032	1,056	1,054
5	0,855	0,863	0,877	0,891	0,905
10	0,738	0,745	0,785	0,772	0,785
15	0,643	0,649	0,662	0,675	0,688
20	0,568	0,574	0,586	0,599	0,611
25	0,504	0,510	0,521	0,533	0,545
30	0,454	0,460	0,470	0,481	0,491

[1] В выражении для относительной вязкости η/η_0 величина η_0 представляет собой вязкость чистой воды при 0° С (1,787 сантипуаза).

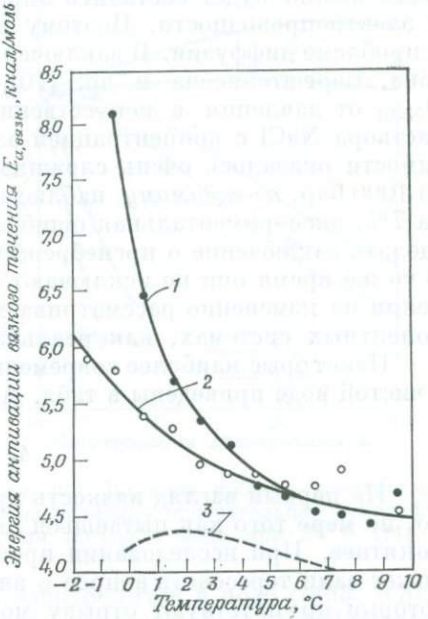
к тем свойствам, которые позволяют нам проникнуть в природу жидкого состояния относительно прямым путем. Вязкость чистой и морской воды (фиг. 1.19 и 3.4, табл. 34 и А.10) уменьшается при повышении температуры по той же зависимости, что и средний размер кластеров Фрэнка — Вина

(фиг. 1.19). Величина энергии активации вязкого течения по Аррениусу для чистой воды и морской воды с соленостью $35^0/_{00}$ показана на фиг. 3.5 [62, 44, 19]. В основном кривые зависимости от температуры для чистой и морской воды идут почти параллельно, но при уменьшении температуры ниже $\sim 4°$ С величина E_a вязкого течения морской воды с соленостью $35^0/_{00}$ начинает увеличиваться более резко, чем та же величина для чистой воды.



Ф и г. 3.4. Температурная зависимость вязкости чистой воды (пунктирная кривая) и морской воды с соленостью $35^0/_{00}$ (сплошная кривая) [44].

1 — чистая вода; *2* — морская вода, $35^0/_{00}$ *S*.



Ф и г. 3.5. Энергия активации Аррениуса для вязкого течения чистой и морской воды при 1 атм [44].

1 — морская вода ($19{,}375^0/_{00}$ *Cl*); *2* — деионизированная вода; *3* — энергия активации электропроводности морской воды ($20^0/_{00}$ *Cl*).

Очевидно, совместное влияние двух факторов — усиления структуры при понижении температуры и действия присутствующих в морской воде структурно-упрочняющих электролитов — приводит к тому, что величина энергии активации вязкого течения возрастает значительно быстрее обычного. Миллер [62] обратил внимание на то, что поразительной особенностью зависимостей, представленных на фиг. 3.5, является отсутствие каких-либо разрывов или изломов вблизи 4° С — температуры, имеющей большое стр уктурное значение. Изломы на этих кривых не отмечаются также при 0 и 100° С! Он предполагает, что «необходимым условием для появления вязкого течения является только молекулярное движение в несвязанном состоянии». Недавно опубликована интересная статья Фрэнкса и Гуда [19], в которой высказывается та же мысль, а именно что «...при обсуждении свойств вязкого течения в качестве главного фактора должны рассматриваться природа и концентрация воды без водородной связи». И они поясняют, что среднее время жизни кластеров Фрэнка — Вина (10^{-11} с) значительно больше того промежутка времени, в течение которого жидкую воду можно представить себе как взвесь несжимаемых шариков в дипольной жидкости с вязкостью η_0. Применив расширенное уравнение Эйнштейна [13]

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5V_c + 7{,}17V_c^2 + 16{,}2V_c^3) \qquad (3.6)$$

для выяснения концентрации частиц во взвеси [72, 78], где V_c — объемная доля кластеров, они получили линейную зависимость Аррениуса η_0 от $1/T$

(но с разрывом непрерывности вблизи 40° С). При этом были получены значения энергии активации, близкие к соответствующим величинам для жидких NH_3 и SO_2, а значения η_0 не только оказались величинами того же порядка, что и для дипольных неассоциированных жидкостей, но, более того, при подстановке полученных значений в уравнение Дебая (3.1) авторы получили величину времени релаксации при 40° С, равную $1 \cdot 10^{-12}$ с (табл. 3.1). Они заключают, что процесс, определяющий скорость вязкого течения в жидкой воде — разрушение водородных связей в кластерах.

Влияние гидростатического давления на вязкость чистой воды рассматривалось в гл. 1. Относительная вязкость $\eta_P/\eta_{1\text{атм}}$ по мере разрушения менее плотной структуры в кластерах Фрэнка — Вина вначале уменьшается, при давлении около 1000 кг/см^2 достигает минимального значения и затем увеличивается (фиг. 1.16) «обычным» образом [46]. При повышении температуры аномалия, заключающаяся в существовании указанного минимума, становится менее резко выраженной; кроме того, при переходе от чистой к морской воде с соленостью 35% минимум также выполаживается (фиг. 1.16). Измерения вязкости морской воды при высоких давлениях [47], по-видимому, должны привести к выводу, что присутствующие в ней электролиты оказывают меньшее влияние на глубину минимума, чем предполагалось ранее [7] по данным изучения водных растворов NaCl. Полученные по измерениям в 1,0 и 2,0 M растворах NaCl данные [50] достаточно определенно подтверждают это заключение. Однако остается неясным, каким образом присутствие такого структурно-упрочняющего электролита, как NaCl, может заставить воду сделаться более «нормальной» жидкостью, точнее, более похожей на неструктурированные жидкости. Непонятны также другие загадочные явления: повышение давления, как и следовало ожидать, уменьшает E_a вязкого течения [46, 50], но то же происходит и при добавлении NaCl, хотя этот электролит считается структурно-упрочняющим [1]. До сих пор не выяснено, почему при повышенных давлениях вблизи 4—6° С на кривых зависимости E_a от T появляется максимум [46]. Кроме того, на изобарах зависимости $\eta_P/\eta_{1\text{атм}}$ от T не только наблюдаются изломы вблизи 4° С, но также отчетливо выделяются два различных семейства кривых, выше и ниже давления 1000 кг/см^2. Температура 4° С и давление 1000 кг/см^2, представляющие интерес для океанографии, очевидно, соответствуют некой форме структурного перехода высшего порядка в жидкой воде, но особенности этих переходов, как и их роль в океанографических и биологических процессах, остаются пока вне нашего понимания.

Зависимость вязкости растворов от концентрации электролитов (фиг. 1.25) может быть описана уравнением Джонса — Дола [53]:

$$\eta = \eta_0 (1 + A\sqrt{c} + Bc), \tag{3.7}$$

где η_0 — вязкость чистого растворителя, c — концентрация растворенного вещества, A и B — постоянные, характеристики растворенного вещества. Коэффициент вязкости B, физический смысл которого был подробно рассмотрен в [25], представляет для нас особенный интерес, так как он количественно учитывает изменение структуры воды в зависимости от свойств ионов. В [63] приведены коэффициенты вязкости для морской воды. Ионы, упрочняющие структуру воды и уменьшающие текучесть раствора в сравнении с чистым растворителем, имеют положительную величину коэффициента B, тогда как ионы, разрушающие структуру воды и приводящие к большей текучести, характеризуются отрицательными значениями этого коэффициента. В табл. 3.5 показаны коэффициенты вязкости для некоторых ионов в водных растворах при 25° С, которые мы рассмотрим в связи с зависимостью, пока-

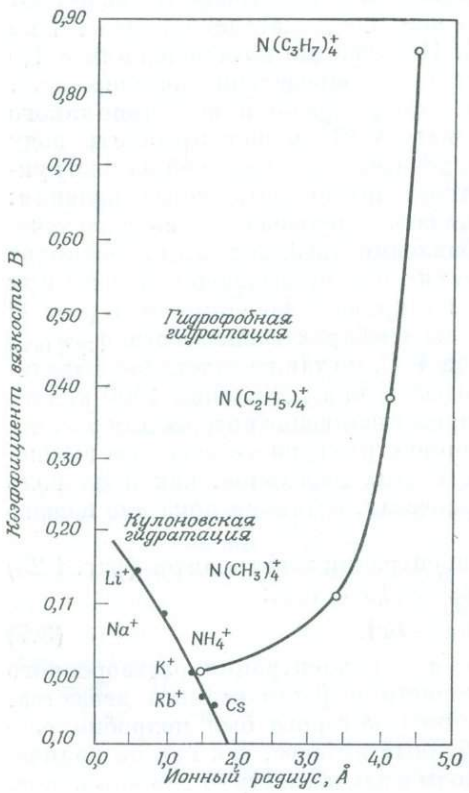
[1] Лукк (W. Luck, 1964), по данным изучения ИК-спектров 1 M раствора NaCl, относит его при температурах 35° С и ниже к структурно-разупорядочивающим электролитам.— *Прим. ред.*

Таблица 3.5

Коэффициенты вязкости B индивидуальных ионов в воде при 25° С

Li^+	+0,147	Cl^-	—0,007
Na^+	+0,086	Br^-	—0,032
K^+	—0,007	I^-	—0,080
Pb^+	—0,029		
Cs^+	—0,045		

занной на фиг. 1.25. На фиг. 1.25 видно, что такие электролиты типа 2 : 2, как $MgSO_4$, весьма способствующие упрочнению водной структуры, отличаются большой положительной величиной коэффициента B. Коэффициенты вязкости B для индивидуальных ионов подчиняются правилу аддитивности, и поэтому величина B для NaCl равна 0,086—0,007, или +0,079. По мере увеличения температуры рассматриваемые коэффициенты становятся более положительными [25]. Их зависимость от давления неизвестна, так как существует очень малое количество достоверных данных по определению вязкости водных растворов при высоких давлениях. Однако такие исследования были бы оправданны ввиду того, что указанная зависимость представляет несомненный интерес.



Ф и г. 3.6. Кулоновский и гидрофобный типы гидратации: зависимость коэффициента вязкости B ионов от их радиуса [52].

Коэффициент вязкости B очень интересен в теоретическом отношении и находит в теории широкое применение. Он коррелируется со многими свойствами растворов, включая энтропии ионов [25, гл. 10]. Его величина используется для характеристики гидратации ионов в такой же мере, как гидратационное число или время пребывания молекулы воды. Поскольку этот коэффициент служит мерой гидратации, его величина связана с плотностью заряда ионов и уменьшается с увеличением их кристаллохимического радиуса (например, для катионов щелочных металлов такая зависимость показана на фиг. 3.6).

Фиг. 3.6 подводит нас к новой теме. В морской воде находится много различных растворенных веществ. До сих пор мы рассматривали в основном высокополярные частицы — ионы, которые образуются при растворении сильных электролитов. Но в морской воде присутствуют также слабополярные и неполярные вещества — растворенные газы, органические молекулы и т. д. Гомологический ряд соединений, содержащих катионы NR_4^+, позволяет постепенно перейти от сильнополярных к слабополярным веществам. Ион ам-

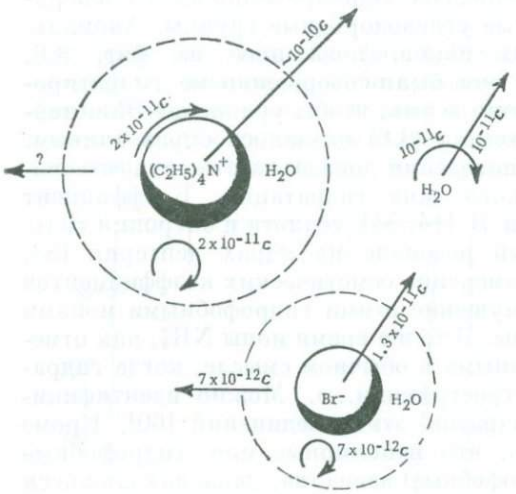
мония NH_4^+ — первый, самый легкий член этого ряда, является вполне обычным сильнополярным ионом и на кривой зависимости коэффициента B от величины ионных радиусов располагается в ряду катионов щелочных металлов (фиг. 3.6). Но следующий член рассматриваемого ряда соединений, ион тетраалкиламмония $N(CH_3)_4^+$, находится в стороне от этой кривой. По мере того как мы переходим к последующим, более тяжелым соединениям, величина коэффициента B резко возрастает, и мы сталкиваемся с новым явлением в гидратации. Для обычных катионов, таких, как NH_4^+, характерна кулоновская гидратация, когда молекулы воды прочно связаны с ионом электростатическими силами. В случае тетраалкиламмониевого иона его заряд экранирован, а плотность заряда сильно уменьшена. Одновременно на его поверхности располагаются сильногидрофобные углеводородные группы. Аномальное поведение тетраалкиламмониевых ионов, показанное на фиг. 3.6, могло бы проявляться, даже если бы они были совершенно не гидратированы, потому, что их размер достаточно велик, чтобы уравнение Эйнштейна при использовании первых двух членов (3.6) оказалось справедливым. Иначе говоря, мы можем видеть в их поведении доказательство существования совершенно особого, некулоновского типа гидратации. Коэффициент активности [82], коэффициент вязкости B [14, 54], теплота и энтропия сольватации [56], ядерный квадрупольный резонанс на ядрах дейтерия [83, 29], ультразвуковые измерения [1] и измерение осмотических коэффициентов [57] — все указывает на сильное возмущение этими гидрофобными ионами прилегающих участков структуры воды. В то же время ионы NR_4^+, как отмечено в [9], «не являются гидратированными в обычном смысле, когда гидратация сопровождается явлением электрострикции...». Можно идентифицировать многогранник клатратных гидратов этих соединений [60]. Кроме того, теоретически можно обосновать, что неполярные или гидрофобные (или одновременно неполярные и гидрофобные) вещества, даже находящиеся в растворах, должны быть окружены клеткоподобной или клатратной гидратационной атмосферой [82]. Присутствующие в растворе молекулы газа также увеличивают «степень кристалличности» ближайших участков воды [2], и эта структура скорее всего тоже является клатратоподобной, а не льдоподобной, как ранее предполагали Фрэнк и Эванс [18].

В структурированных участках жидкой воды ее молекулы соединены одна с другой при помощи водородных связей. В первичной гидратационной оболочке «обычных» полярных веществ молекулы воды связаны электростатическими силами. В случае неполярных веществ мы имеем дело с третьим типом связывания воды — гидрофобной связью. Молекулы воды — неисправимые индивидуалисты, всегда старающиеся изгнать чужеродные частицы из своей среды. Они объединяются и пытаются ликвидировать структурные нарушения, вызванные инородным веществом, путем его изоляции и, по возможности, с минимальным искажением своей структуры, отдавая наименьший объем этим частицам. В 1962 г. Немети и Шерага опубликовали серию статей по исследованию природы водородной связи, причем особое внимание они уделили биополимерам.

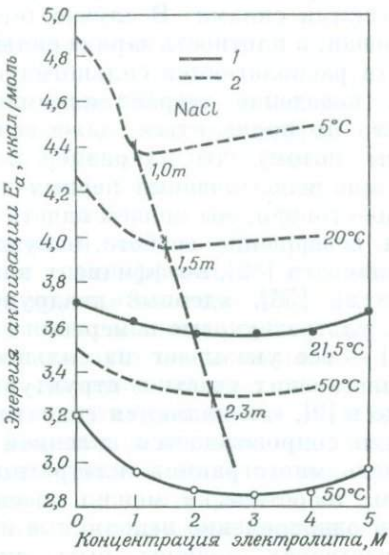
На фиг. 3.7 приведены значения времен релаксации вращательного и трансляционного движений ионов, образующихся при растворении в воде соли $(C_2H_5)_4N^+Br^-$ при 25° С. Значения, показанные около прямых стрелок,— средние времена нахождения молекул воды в данном положении равновесия между двумя последовательными скачками.

Теперь вернемся к «обычным» полярным электролитам: чистая вода содержит лишь около 1000/18,02, или 55,5, молей воды, а в растворе эта величина еще меньше, так как большое количество молекул воды связано в гидратационных оболочках ионов. Поэтому по мере добавления электролита количество не связанных ионами молекул воды уменьшается и конкуренция между ионами за воду становится все более острой. При дальнейшем увели-

чении концентрации электролита в растворе наступает такой момент, когда гидратационные зоны различных ионов начинают перекрывать одна другую. Внешняя зона (фиг. 1.26) представляет собой область нарушенной структуры воды и повышенной текучести, тогда как для внутренней зоны в основном характерно упрочнение водной структуры и уменьшение текучести. Начало перекрывания этих зон приводит к резкому изменению вязких свойств раствора. Концентрационная зависимость вязкости сама по себе мало что говорит об этих изменениях, но, как было показано Гудом [23], зависимость величины



Ф и г. 3.7. Времена релаксации вращательного и трансляционного движений ионов и молекул воды $(C_2H_5)_4N^+Br^-\cdot nH_2O$ [83].



Ф и г. 3.8. Энергия активации вязкого течения как функция концентрации водных растворов NaCl [37].

1 — электропроводность; *2* — вязкое течение.

энергии активации вязкого течения Аррениуса от концентрации электролита в случае водного раствора NaCl проходит через минимум (фиг. 3.8). В области низких концентраций E_a уменьшается при повышении концентрации электролита вследствие того, что усиливается перекрывание зон с нарушенной структурой. Дальнейшее увеличение концентрации электролита в растворе приводит к тому, что начинают перекрываться структурно-упрочненные зоны, а вследствие этого движение молекул воды в растворе становится более затрудненным, и величина E_a начинает возрастать. Рассматривая минимум на фиг. 3.8 как начало перекрывания структурно-упрочненных зон и не принимая во внимание влияние анионов, можно попытаться рассчитать *суммарное* число молекул воды, находящихся в структурно-упрочненной гидратационной атмосфере иона Na^+, используя следующее простое отношение:

$$n = \frac{1000 - 58{,}54c_m}{18c_m}, \qquad (3.8)$$

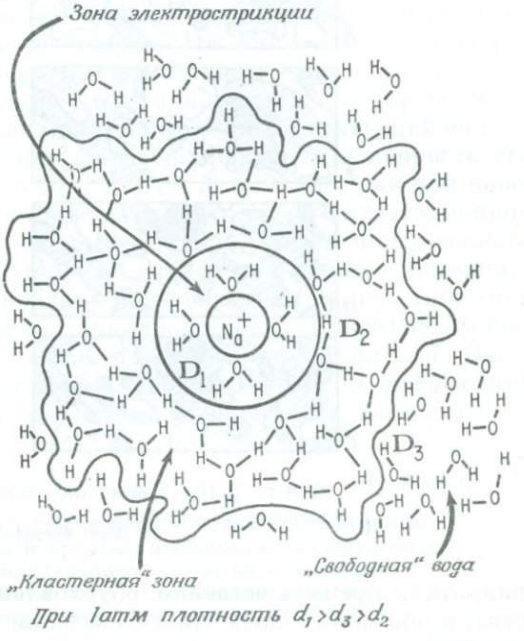
где c_m — мольная концентрация, при которой наблюдается минимальное значение E_a [37]. Рассчитанные таким образом гидратационные числа (табл. 3.6) удивительно хорошо согласуются со значениями среднего числа молекул воды в кластерах Фрэнка — Вина при той же температуре, расчет которых был сделан Немети и Шерага [64]. Этот факт наряду с некоторыми другими [37] на первый взгляд приводит к заключению, что гидратация иона Na^+ определяется просто количеством молекул воды в кластере, в который оказывается включенным этот ион.

Таблица 3.6

Число молекул воды в общей структурно-упрочненной зоне гидратационной атмосферы иона Na^+

T, °C	c_m	n	n_c
5	1,0	52	57
20	1,5	34	38
50	2,3	21	20

Результаты, приведенные в табл. 3.6, являются еще одним штрихом в общей картине, описывающей гидратационную атмосферу ионов в растворе. Представленные здесь значения n отражают общее количество молекул воды в структурно-упрочненной области, окружающей ион Na^+. Двухзонная модель гидратации Фрэнка — Вина (фиг. 1.26) превращается теперь в трехзонную модель (фиг. 3.9), в которой внутренняя структурно-упрочненная область в свою очередь разделена на две субзоны. Ближайшая к иону зона состоит из плотно и прочно связанных молекул воды, испытывающих электрострикцию, а к ней примыкает зона, которая определяется размерами кластеров Фрэнка — Вина. Внутренняя зона может быть отождествлена с так называемой первичной гидратной оболочкой; подтверждением этого, по-видимому, является тот факт, что в случае иона Na^+ она содержит около 4 молекул воды (см. табл. А.6). В то же время такое представление о строении структурно-упрочненной области в целом не идентично концепции «совмещенных сфер» иона [25], заключающейся в том, что растворитель, окружающий ион, видоизменяется вследствие специфического действия иона или же свойства молекул растворителя, находящихся на некотором достаточно большом удалении от иона, отличаются от «обычных».

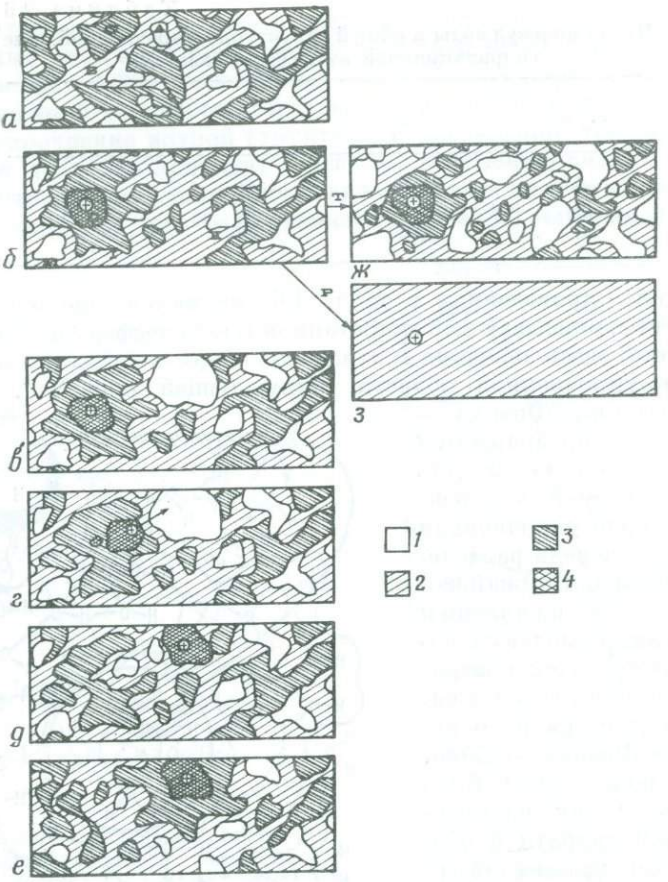


Фиг. 3.9. Двумерное изображение общей структурно-упрочненной гидратационной атмосферы иона Na^+ [33].

В сказанном выше мы коснулись только вязких свойств ламинарного течения. Турбулентное движение в океанах во многих случаях имеет большое практическое значение. Однако исследование турбулентного движения не является предметом изучения химической океанографии, которую мы определили как науку о свойствах и, кроме того, составе и строении морской воды. Поэтому в настоящей книге турбулентное движение не рассматривается.

5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Вязкость — свойство, которое определяется в основном движением молекул растворителя, и поэтому, изучая ее, мы получаем возможность проникнуть в тайну структуры растворителя. Электропроводность раствора,



Ф и г. 3.10. Движение иона в водном растворе.
1 — полости; *2* — свободная вода; *3* — вода в кластерах; *4* — вода в зоне электрострикции.

напротив, преимущественно обусловлена свойствами растворенного вещества, и она может дать много сведений о природе и движении частиц электролита.

Электропроводность представляет для океанографии особый интерес. Вполне вероятно, что она, так же как и температура, является таким физико-химическим свойством морской воды, которое может быть измерено с наиболее высокой точностью и надежностью. Как проводятся эти измерения и для каких целей они используются, мы рассмотрим в гл. 4.

Как это ни поразительно, но механизм электропроводности не известен. Это является следствием двух причин, одна из которых достаточно веская и объективная, а другая нет. Первая состоит в том, что исследуемая система, как мы давно могли убедиться, обладает чрезвычайной сложностью. Вторая причина довольно любопытна. Существующая, недостаточно совершенная модель процесса электропроводности работает настолько хорошо, что до некоторой степени устраняет необходимость в появлении модели, которая бы более точно отражала истинное положение вещей.

Аристотель однажды заметил, что частица, двигающаяся в конденсированной фазе, должна или расталкивать своих соседей, или же находить вблизи себя свободное пространство, в которое она могла бы переместиться. Существует теоретическое предположение [22], что скорость процессов переноса в жидкостях определяется скоростью образования «дырки», или полости,

в которую может сместиться частица. Обычное движение иона в растворе, например иона Na^+ в морской воде, представляет собой непрерывное, более или менее беспорядочное перемещение возбужденной частицы (фиг. 3.1, *C*). Принцип суперпозиции электрических полей предполагает, что перемещение заряженной частицы определяется направлением поля (фиг. 3.1, *D*), и поэтому усредненное за некоторое время движение иона происходит в одном главном направлении. Величина электропроводности в широких пределах измерений оказывается практически не зависящей от силы приложенного поля. Следовательно, расстояние, на которое перемещается ион, почти полностью определяется только собственной скоростью движения частиц в растворе и вклад от ускорения частиц во внешнем электрическом поле пренебрежимо мал. Однако при более внимательном рассмотрении можно отметить в начале и конце измерений резкие изменения скорости движения. На фиг. 3.10 сделана попытка показать последовательность событий, происходящих при движении иона в растворе. При этом ради простоты мы пренебрегли правильным количественным соотношением разных структурных типов воды и не отразили изменчивой природы кластеров. На фиг. 3.10, *а* мы видим «нормальное» состояние в чистой воде. Появление иона (фиг. 3.10, *б*) нарушает эту систему, вызывая образование гидратационных зон с упрочненной и ослабленной структурой. Вследствие микротермических флуктуаций вблизи иона появляется полость, которая определяет направление и скорость его перемещения (фиг. 3.10, *в*). На фиг. 3.10, *г* и 3.10, *д* показано, как ион перемещается в эту полость. Вопрос о том, какую часть своей гидратационной атмосферы он переносит во время скачков с собой, имеет немаловажное значение, однако до сих пор этому вопросу не уделялось должного внимания. Самойлов [73] пытался решить эту проблему и рассчитал величину отношения количества скачков иона с гидратной оболочкой к количеству скачков без нее: $j_h\,|\,j|$. Эти величины для различных ионов представлены в табл. 3.7. Здесь же приведены значения τ_h/τ — отношения среднего времени пребывания молекул воды в ближайшем к иону положении равновесия и на достаточно большом удалении от него.

Таблица 3.7

Отношение вероятностей числа скачков иона с гидратной оболочкой к числу скачков отдельного иона и времена пребывания молекул воды в гидратной оболочке индивидуальных ионов по сравнению с временем пребывания молекул воды в положении равновесия в структуре чистого растворителя при 21,5° С

	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}
j_h/j	0,23	0,10	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	5,65	0,14
τ_h/τ	3,48	1,46	0,65	0,57	0,63	0,61	0,58	86,31	2,16
	Ионы, упрочняющие структуру воды		Ионы, разрушающие структуру воды					Ионы, сильно упрочняющие структуру воды	

С одной стороны, перенос всей гидратационной атмосферы ионом, по-видимому, маловероятен, хотя, с другой стороны, так же маловероятно, чтобы ион смог полностью избавиться от всех своих довольно прочных связей в первичной гидратной оболочке.

Удельная электропроводность $\varkappa$ определяется при помощи прямого экспериментального измерения удельного сопротивления R в пробе:

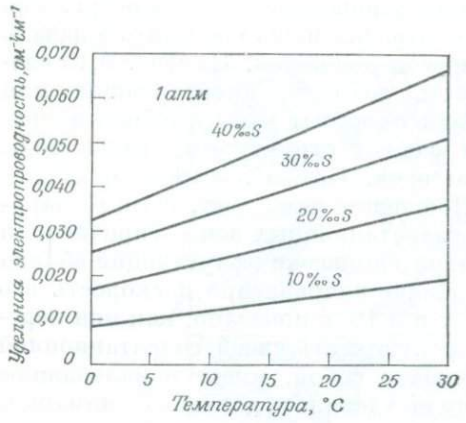
$$\varkappa = \frac{C}{R}\ \text{ом}^{-1}\ \text{см}^{-1}, \tag{3.9}$$

где C — характеристика, применяемая в приборе камеры и зависящая от ее геометрии. Эквивалентная электропроводность Λ определяется выражением

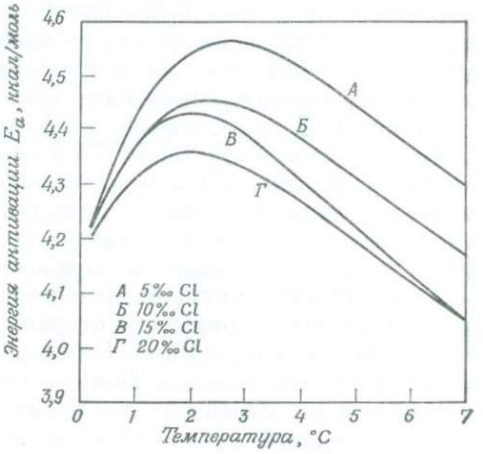
$$\Lambda = \frac{1000\varkappa}{c} \text{ ом}^{-1} \text{ экв}^{-1} \text{ см}^{-2}, \qquad (3.10)$$

где c — молярная концентрация раствора.

При 1 атм и в пределах океанографических температур удельная электропроводность водного раствора электролита возрастает с увеличением температуры согласно зависимости, близкой к линейной, в то время как концент-



Ф и г. 3.11. Влияние температуры на удельную электропроводность морской воды разной солености при 1 атм [38, 39,40].



Ф и г. 3.12. Температурная зависимость энергии активации электропроводности Аррениуса в морской воде при 1 атм [46, 47, 48, 49].

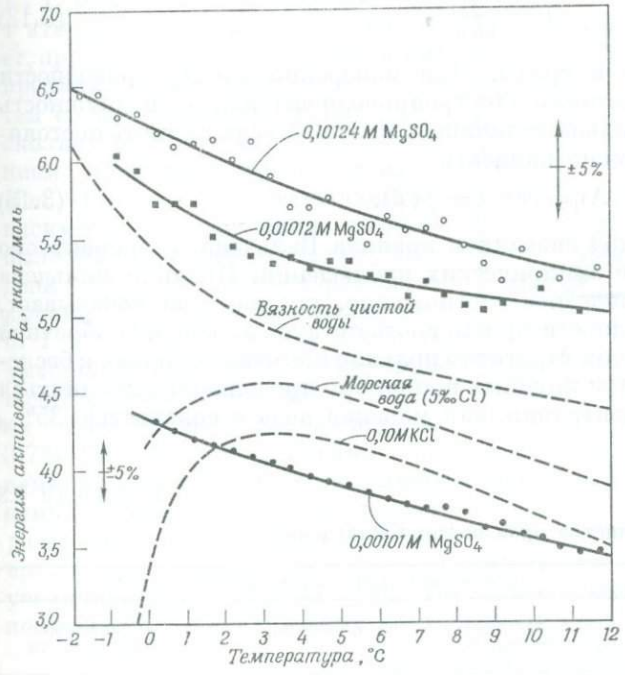
рационная зависимость этой величины несколько отличается от линейной (фиг. 3.11). Более полные сведения можно найти в табл. А.11 приложения [77, 61, 69]. Увеличение температуры не только способствует увеличению размера и концентрации полостей (или одного из этих параметров), в которые может переместиться ион, но также приводит к возрастанию свободной энергии частиц, необходимой для совершения скачка.

При детальном исследовании зависимости $\varkappa$ от T, основанной на данных [77], можно видеть, что при температуре ниже 10° С на кривых появляется положительное отклонение от аддитивности. Этот изгиб рассматриваемых кривых приводит к появлению максимума энергии активации Аррениуса в зависимости от температуры (фиг. 3.12) [38, 39, 40]. Величина энергии активации электропроводности E_a во льду составляет примерно 10—12 ккал/моль [3]. В то же время, как можно видеть на фиг. 3.12, экстраполяция к 0° С зависимости E_a от T при температурах выше 4° С позволяет получить лишь 4,8 ккал/моль или еще меньше, а на самом деле в интервале 4—0° С величина E_a снижается с уменьшением температуры. При увеличении солености морской воды отмечается не только уменьшение абсолютной величины E_a в точке максимума, но также происходит смещение максимума в область более низких температур (фиг. 3.12). Появление температурного максимума E_a, по-видимому, вызвано теми же причинами, что и появление максимума плотности, так что можно предполагать, что за их проявления ответственны одни и те же структурные изменения. Максимумы на кривых зависимости E_a электропроводности от температуры наблюдаются также в растворах KCl, LiCl и CsCl [38, 39, 40, 42, 46] и в концентрированных растворах HCl, но не обнаруживаются ни в разбавленных растворах HCl [41],] ни в растворах $MgSO_4$ [46, 47, 48, 49].

Здесь уместно сделать небольшое отступление и сказать несколько слов о $MgSO_4$ — электролите, который присутствует в морской воде в наибольшем после NaCl количестве и по своему поведению заметно от него отличается. Хлорид натрия — сильный электролит, и его диссоциация в морской воде близка к полной. Сульфат магния, напротив, относится к слабым электролитам. Если, например, приготовить 0,5 m раствор $MgSO_4$, так же как мы готовили 0,5 m раствор NaCl, растворяя половину грамм-молекулы соли в 1000 г воды (гл. 1), то можно наблюдать, что такой раствор замерзает при температуре —1,85° С. Таким образом, раствор $MgSO_4$ при той же моляльности оказывает меньшее влияние на понижение точки замерзания, чем NaCl. Следует очевидный вывод, что $MgSO_4$ диссоциирован менее полно и поэтому образует в растворе меньшее количество частиц. В самом деле, поскольку понижение точки замерзания определяется процессом диссоциации соли по схеме

$$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-}, \qquad (3.11)$$

по этим данным можно оценить степень диссоциации $MgSO_4$ (гл. 6). В дополнение к тому, что эта соль относится к слабым электролитам, при рассмотрении вязкости и диффузии неоднократно отмечалось большое влияние $MgSO_4$ на локальные участки структуры воды и ее поведение как одного из наиболее сильных гидратирующихся (в смысле кулоновской гидратации) и структурно-упрочняющих электролитов. Фиг. 3.13 показывает, что E_a электропроводности для растворов $MgSO_4$, как и следовало ожидать, имеет более высокие значения, чем для растворов KCl или морской воды (фиг. 3.12). Рассматриваемая температурная зависимость не имеет максимума и в общем обнаруживает значительно большее сходство с зависимостью для вязкого течения воды, чем с зависимостью для электропроводности «обычных» сильных электролитов типа 1 : 1. Самойлов [73] оценивает вероятность скачка иона Mg^{2+} вместе с гидратной оболочкой (табл. 3.7) как почти в 60 раз большую, чем для иона Na^+. Ранее было показано, что частицы электролита в водном растворе $MgSO_4$ настолько сильно гидратируются, что становятся слишком большими для имеющегося в растворе распределения полостей, и вследствие этого вынуждены медленнее перемещаться через раствор, используя несколько иной механизм, вероятно подобный механизму вязкого течения.



Фиг. 3.13. Температурная зависимость энергии активации электропроводности Аррениуса в водных растворах $MgSO_4$ при 1 атм [38, 39, 40].

На фиг. 3.10 представлена попытка рассмотрения тех микроскопических изменений, которые происходят при движении иона в растворе. Сейчас мы вновь вернемся к тому, о чем говорилось выше, и снова взглянем на этот процесс, так сказать, с большего расстояния, скрашивая детали и оценивая

происходящее только в самых общих чертах. При этом мы увидим процесс перемещения заряженной сферической частицы через вязкую однородную среду. Конечно, вода далеко не однородна; более того, она имеет чрезвычайно сложную и прочную структуру. Довольно странно, но такая грубая модель работает гораздо лучше, чем можно было бы ожидать. Система настолько сложна и содержит так много составных частей, что ее сложность и разнообразие «затушевываются» и появляется феноменологическая простота. Скорость v сферической частицы с радиусом r, развиваемая под действием силы F, выражается законом Стокса

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r}, \tag{3.12}$$

где η — вязкость однородной среды. При измерении электропроводности величина F является константой, и электропроводность или же подвижность частицы прямо пропорциональна величине v. Поэтому, если принять постоянной величину радиуса r, можно написать

$$\Lambda\eta = \text{const} \neq f(T). \tag{3.13}$$

Уравнение (3.13) известно под названием правила Вальдена, и впервые оно было получено в результате эмпирических наблюдений. Правило Вальдена представляет собой очень полезное соотношение, так как оно показывает, что изменение электропроводности просто соответствует изменению обратной величины вязкости. Хотя вполне строго это правило применимо только к бесконечно разбавленным растворам крупных ионов, оно продолжает выполняться и для растворов таких концентраций, как морская вода с соленостью $35^0/_{00}$ (табл. 3.8, [38, 39, 40]).

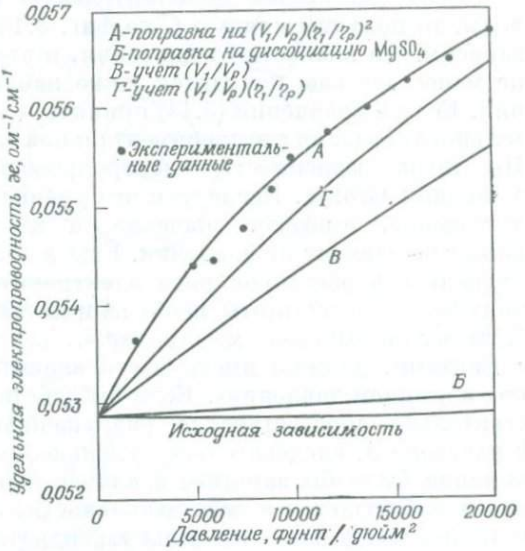
Таблица 3.8

Постоянство произведения Вальдена

Раствор	Изменение (%) при переходе от 0° к 20° С		
	Эквив. электропроводность, Λ	Вязкость, η	Произведение Вальдена, $\Lambda\eta$
Бесконечно разбавл. NaCl	68	44	6,0
0,5 *M* NaCl	62	42	3,7
Морская вода ($35^0/_{00}$ *S*)	61	49	5,1

При изменении температуры от 0 до 20° С электропроводность морской воды возрастает на 61%, вязкость уменьшается на 49%, но их произведение изменяется лишь на 5,1%. Однако из табл. 3.6 следует, что при повышении температуры число молекул воды в *общей* гидратационной атмосфере иона Na^+ уменьшается и на этом основании можно ожидать увеличения произведения Вальдена с увеличением температуры. Однако постоянство произведения Вальдена показывает, что предположение о независимости радиуса от температуры остается в силе. Фактически произведение Вальдена с повышением температуры, во всяком случае, проявляет тенденцию к медленному увеличению [71]. Единственным выходом из этого тупика может быть предположение, что ион при движении в растворе переносит с собой только часть своей полной гидратационной атмосферы, а именно прочно связанную первичную гидратационную оболочку, и тогда величина его гидродинамического радиуса оказывается независимой от температуры. Такой подход приводит к новому затруднению: появляется возможность для оценки полных гидратационных чисел на основании процесса ионного переноса [37]. И автор не может найти этому объяснения.

В пределах значений, представляющих интерес для океанографии, давление изменяет величину электропроводности морской воды не более чем на 12% ([26, 24, 45, 4], табл. А.12), но, хотя этот эффект сравнительно небольшой, его теоретическое значение велико, и исследование этого явления поможет понять сущность физико-химических процессов на больших океанических глубинах. По мере увеличения гидростатического давления величина электропроводности растворов сильных электролитов типа 1 : 1, отнесенная к значению при 1 атм, $\varkappa_P/\varkappa_{1\text{ атм}}$, сначала возрастает, при давлении около 2000 кг/см^2 проходит через максимум и затем снова уменьшается [30]. Поскольку вязкость воды под давлением проходит через минимум (фиг. 1.16), для исследования зависимости от давления логично было бы применить правило Вальдена (3.13). Результаты разочаровывают: при увеличении давления от 1 до 665 бар величина вязкости уменьшается на 2,9%, электропроводность возрастает на 6,79%, а их произведение возрастает на 3,7% [38, 39, 40]. Другими словами, произведение Вальдена лишь немногим более постоянно, чем образующие его величины. В то же время произведение электропроводности на величину квадрата вязкости увеличивается только на 0,6%. На этом основании правило Вальдена можно привести к следующему виду [32]:



Фиг. 3.14. Анализ электропроводности морской воды ($35^0/_{00}$ S) под давлением при 25° С [38, 39, 40].

$$\Lambda\eta^{n+1} = \text{const} \neq f(P), \tag{3.14}$$

но оно представляет собой чисто эмпирическое отношение и не имеет теоретического обоснования.

Для того чтобы получить наблюдаемую зависимость изменения электропроводности $35^0/_{00}$ S морской воды от давления (зачерненные кружки на фиг. 3.14), необходимо ввести несколько поправок. Предполагая, что все электролиты сильные и полностью диссоциированы, можно грубо оценить относительный вклад, вносимый основными компонентами морской воды в величину ее общей электропроводности. Эта величина состоит из следующих вкладов: $Cl^- = 64\%$, $Na^+ = 29\%$, $Mg^{2+} = 3\%$, $SO_4^{2-} = 2\%$ и все остальные компоненты — менее 1% [38, 67]. Вклад от $MgSO_4$ не является пренебрежимо малым, и поэтому при расчете электропроводности морской воды под давлением его следует учитывать. Как уже отмечалось, $MgSO_4$ относится к слабым электролитам. Ионные равновесия в водном растворе, такие, как (3.11), характеризуются тем, что та часть равновесной системы, в которой сосредоточено наибольшее количество заряженных частиц, из-за электрострикции растворителя обычно имеет наименьший объем. Но из принципа Ле-Шателье следует, что приложенное гидростатическое давление должно смещать равновесие в сторону увеличения концентрации частиц, имеющих меньший объем. Поэтому диссоциация слабых электролитов типа $MgSO_4$ при повышении давления увеличивается. Фишер [17] исследовал равновесие (3.11) в зависимости от давления. Используя полученные им результаты, можно учесть повышение электропроводности под давлением как результат уве-

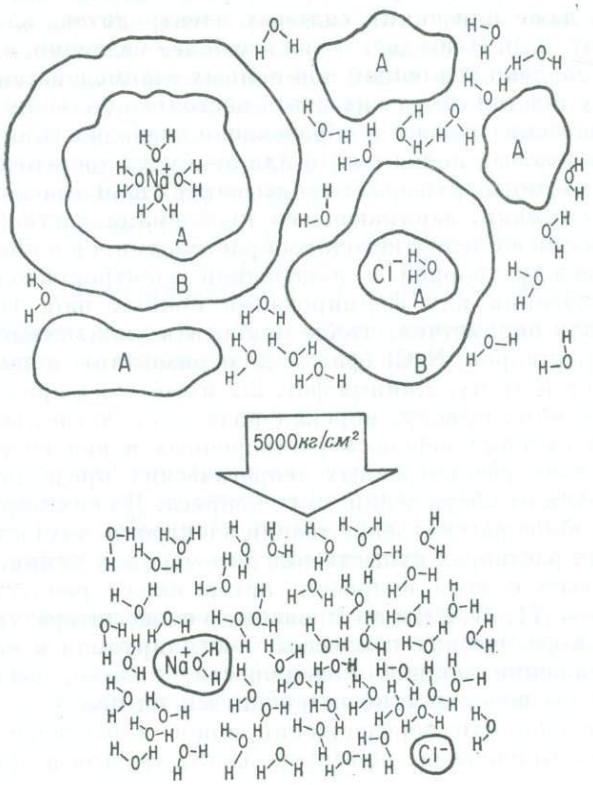
личения степени диссоциации электролита (кривая B на фиг. 3.14). Вода не является несжимаемой. При повышении давления объем морской воды уменьшается (фиг. 1.4 во введении), концентрация ионов в единице объема увеличивается, и это в свою очередь также приводит к возрастанию электропроводности.

Если мы введем дополнительную поправку на сжимаемость морской воды, то получим кривую C на фиг. 3.14. Третья поправка связана с учетом зависимости вязкости от давления, и это приводит к кривой D, которая тем не менее все еще находится ниже наблюдаемых экспериментальных значений. Если в уравнении (3.14) принять $n = 1$, то можно добиться удовлетворительного согласия с экспериментальной зависимостью (кривая A на фиг. 3.14). Но такая зависимость электропроводности от вязкости не согласуется с законом Стокса. Исследуем это уравнение более тщательно. Оно содержит допущение, имеющее значение, а именно что радиус гидратированного иона r не зависит от давления. Еще в 1932 г. Зисман [85], исследуя электропроводность растворов ряда электролитов под давлением, обнаружил, что полученные результаты необъяснимы на основе теории Дебая — Хюккеля. Поэтому он высказал мысль, что «...для того, чтобы теория согласовывалась с фактами, должно иметь место значительное изменение диаметров ионов под влиянием давления». Если бы действие гидростатического давления действительно способствовало разрушению гидратационных оболочек ионов в растворе и, следовательно, уменьшало их эффективные радиусы, то такое влияние было бы заметнее в случае более сильно гидратированных ионов. Это и наблюдается в действительности: ион Li^+ в ряду катионов щелочных металлов имеет наиболее сильную гидратацию, а ион Cs^+ — наиболее слабую, и порядок изменения величины $\Delta (\Lambda_P/\Lambda_{1\ атм})/\Delta P$, определяемой по наклону кривой рассматриваемой зависимости от давления, такой: $LiCl > NaCl$ и $KCl > RbCl > CsCl$ [32, 30].

Вернемся теперь к рассмотрению гидратационной атмосферы иона Na^+ (фиг. 3.9), отметив, что кластерная зона имеет больший удельный объем, чем «свободная» вода. С увеличением давления размеры кластерных зон ионов уменьшаются в точном соответствии с уменьшением размеров водных кластеров Фрэнка — Вина при их разрушении. Область электрострикции, имеющая значительный удельный объем, почти несжимаема. При увеличении давления наступает момент, когда удельный объем «свободной» воды за пределами кластерной зоны становится меньше, чем для зоны электрострикции, и тогда под действием давления зона электрострикции начинает разрушаться. При достижении давления 5000 кг/см^2, когда кластерная зона уже давно разрушена, количество молекул воды в первичной гидратационной оболочке иона Na^+ сокращается от 4 до 1 и иона Cl^- — от 1 до нуля. Некоторые авторы считают, что благодаря электрострикции приложение давления должно бы не разрушать, а скорее стабилизировать гидратационную атмосферу иона. Но для проявления электрострикции необходимо, чтобы уменьшение объема при возникновении первичной гидратационной оболочки и внешней структурно-нарушенной зоны превышало его увеличение при образовании кластерной зоны иона. Эффект высокого давления на водный раствор NaCl суммирован на фиг. 3.15, а различие между эффектом температуры и давления сравнивается на фиг. 3.10, *ж* и 3.10, *з*. Подведем итог сказанному:

При температуре 100° С происходит умеренное разрушение кластеров Фрэнка — Вина в объеме воды и кластерных зон в гидратационных атмосферах ионов, но такая температура в сущности не влияет на ту часть сольватной оболочки иона, которая перемещается вместе с ним (и предположительно считается первичной гидратационной оболочкой).

Давление 2000 *кг/см*^{2} полностью разрушает водные кластеры Фрэнка — Вина в чистой воде и кластерные зоны в гидратационных атмосферах ионов и может заметно уменьшить даже зону первичной гидратации.



Фиг. 3.15. Влияние давления на водный раствор NaCl.

A — области упрочненной водной структуры; *B* — области нарушенной структуры воды.

Энергия активации электропроводности Аррениуса в морской воде при повышении давления уменьшается от 4,5 ккал/моль при 1 атм до менее 4,0 ккал/моль при 1000 кг/см² [50]. При давлении 2000 кг/см² величина E_a для сильных электролитов типа 1 : 1 (например, KCl) проходит через минимум и при дальнейшем увеличении давления снова возрастает [51]. Отметим, что этот минимум наблюдается при более высоких давлениях, чем минимум зависимости η от P (фиг. 1.16). Очевидно, разрушение структурированных участков в жидкой воде под действием давления вначале способствует образованию полостей в этой структуре, но затем, при большей нагрузке, молекулы растворителя все теснее прижимаются одна к другой, образование полостей все более затрудняется, и E_a возрастает.

Вообще говоря, на процессы переноса в океанских глубинах низкие температуры оказывают более сильное влияние, чем высокие давления, так как температурная зависимость определяется экспоненциальным членом уравнения Аррениуса (3.4). Вследствие этого такие явления, как морская коррозия или скорость роста живых организмов, в конечном счете определяемые этими процессами, на глубине становятся замедленными. Также более значительно влияние температуры на химические равновесия. Однако автор не собирается утверждать, что эффектом давления следует пренебречь. В очень многих основных биологических процессах решающим моментом оказывается перенос ионов через мембраны — процесс, сильно зависящий от величины радиусов гидратированных частиц.

При увеличении концентрации раствора величина эквивалентной электропроводности даже для таких сильных электролитов, как NaCl, заметно понижается (фиг. 2.2). Ионы двигаются все более медленно, и это торможение, очевидно, обусловлено усилением ион-ионных взаимодействий. Силы взаимодействия между ионами могут оказаться настолько большими, что обусловят появление химических связей и образование слабодиссоциированных электролитов и комплексных ионов (гл. 6) или же будут достаточно малы, и тогда образующиеся частицы лучше всего описываются на языке понятия об ионных парах. Физико-химики, занимающиеся проблемами растворов, особенно те из них, которые имеют дело с неводными растворами, склонны относить любое расхождение между теорией и измеренной электропроводностью на счет комплексообразования или формирования ионных пар. Однако никто из них не был столь опрометчив, чтобы приписать уменьшение электропроводности водных растворов NaCl (фиг. 2.2) образованию ионных пар, и ниже мы еще вернемся к этому. Данные фиг. 2.2 и табл. 2.1 приводят к однозначному и неизбежному выводу: морская вода — *не настолько* разбавленный раствор, чтобы явления переноса растворенных в ней веществ могли быть описаны на основе рассмотренных теоретических представлений, и мы не можем уклониться от обсуждения этого вопроса. До сих пор автор не уверен в том, что подробное рассмотрение теории электропроводности в сильно концентрированных растворах существенно для морской химии. Тем, кто пожелает ознакомиться с этим вопросом, автор может рекомендовать хорошо известные работы [71, 27, 20] и цитированную в них литературу. Однако качественная оценка физических процессов, постулируемая в этих теориях для объяснения снижения ионной подвижности, видимо, весьма желательна и следует хотя бы поверхностно остановиться на ней.

Замедление скорости передвижения ионов в растворе определяется в основном двумя причинами: эффектом электрофореза и эффектом релаксации.

Когда какой-либо ион, например изображенный на фиг. 3.16 анион, перемещается через вязкую среду, он вовлекает в движение ближайшие к нему участки раствора. Поэтому соседние с ним ионы также передвигаются, причем окружающая их среда не остается неподвижной, а перемещается по пути потока, вызванного первым ионом, или же в противоположном направлении. Теоретическое обоснование рассматриваемого явления электрофореза [1] было развито Онзагером и Фуоссом [66].



Фиг. 3.16. Электрофоретический и релаксационный эффекты.

Величина напряженности поля, в котором находится данный ион, определяется всеми остальными ионами раствора (на фиг. 3.16 показан только ближайший ион противоположного знака). В среднем величина напряженности поля распределяется симметрично по отношению к данному иону, и поэтому сама по себе не влияет на его перемещение. Если теперь отклонить рассматриваемый центральный ион от данного положения в центре сферически симметричного поля, то потребуется определенное время, в течение которого он под влиянием полей соседних ионов возвратится обратно. Возникновение таких кратковременных сил, возвращающих ион в прежнее положение, называется релак-

[1] Для рассматриваемого процесса движения воды, вызванного перемещением ионов, часто употребляется специальный термин —«катафоретический эффект» в отличие от эффекта электрофореза, происходящего в капиллярах или коллоидных растворах. Впрочем, механизмы этих явлений довольно сходны.— *Прим. перев.*

сационным эффектом. Робинсон и Стокс [71], анализируя этот эффект, считают, что он является «в математическом отношении наиболее сложной частью теории растворов электролитов». Значительный вклад в разработку теории этого вопроса внесли работы Дебая и Хюккеля [10], Онзагера [65], Фалькенгагена с сотрудниками [16], Питтса [68] и Фоусса и Онзагера [21]. Окончательное уравнение представляет собой разность предельной эквивалентной электропроводности Λ° и выражения, состоящего из суммы двух членов, зависящих от концентрации раствора (точнее, его ионной силы I):

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \Big[\underbrace{\frac{2{,}801\cdot 10^6\,|z_1 z_2|\,q\Lambda^\circ}{(\varepsilon T)^{3/2}\,(1+\sqrt{q})}}_{\text{Релаксационный член}} + \underbrace{\frac{41{,}25\,(|z_1|+|z_2|)}{\eta\,(\varepsilon T)^{1/2}}}_{\text{Электрофоретический член}}\Big]\sqrt{I}. \tag{3.15}$$

Здесь z_1 и z_2 — заряды ионов 1 и 2, ε — диэлектрическая постоянная, η — вязкость, а величина q определяется выражением

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1|+|z_2|}\cdot\frac{\lambda_1^\circ+\lambda_2^\circ}{|z_2|\,\lambda_1^\circ+|z_1|\,\lambda_2^\circ} \tag{3.16}$$

и имеет значение $^1/_2$ для электролитов, состоящих из ионов с одинаковой абсолютной величиной заряда (например, NaCl), для которых выполняется равенство $|z_1| = |z_2|$. Величина предельной электропроводности определяется экстраполяцией кривых зависимости Λ от $\sqrt{c}$ к бесконечному разбавлению.

Так как величина электропроводности в предельном уравнении Онзагера (3.15) учитывает в первом приближении поправку на электрофоретический эффект, то в частном случае бесконечно разбавленного раствора предельный закон Онзагера принимает более простую форму

$$\Lambda = \Lambda^\circ - C\sqrt{c}. \tag{3.17}$$

При концентрациях, превышающих 0,001 M, в это уравнение вводятся дополнительные члены, включающие различные степени концентрации, например c, $c^{3/2}$ и $c\log c$. Одно из таких уравнений было предложено Шедловским [75]:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (C\Lambda^\circ + C')\sqrt{c} + C'' c\,(1 - C\sqrt{c}), \tag{3.18}$$

где величины C представляют собой константы. Это уравнение, по-видимому, достаточно удовлетворительно выполняется вплоть до концентрации 0,1 M. Введение величины относительной вязкости [84] приводит к следующему уравнению:

$$\Lambda\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\Lambda^\circ - \frac{C\sqrt{c_1}}{1+\varkappa a}\right)\varphi, \tag{3.19}$$

где $\varkappa$ пропорциональна $\sqrt{I}$, a — произвольный параметр и φ — выражение Фалькенгагена для релаксации. Для сильных электролитов типа 1 : 1 уравнение, по-видимому, хорошо выполняется до концентраций 4 M и более, но, к сожалению, оно настолько мало теоретически обосновано, что едва ли оказывается лучше эмпирических выражений.

Среди смешанных растворов электролитов морская вода отличается особенной сложностью, так как она содержит электролиты различного типа. Основной компонент морской воды, NaCl, представляет собой сильный электролит типа 1 : 1, а следующий по содержанию — $MgSO_4$ — слабый электролит типа 2 : 2. Закон аддитивности электропроводностей Кольрауша [55]

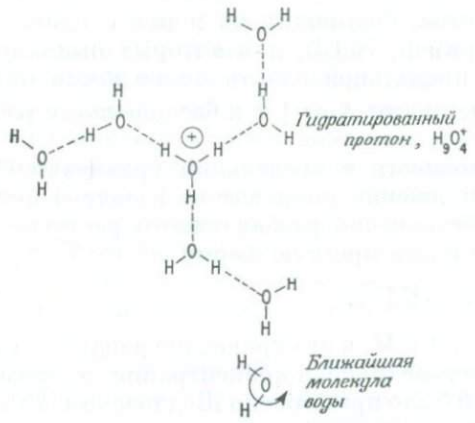
$$\Lambda^\circ = \Sigma\lambda_i^\circ, \tag{3.20}$$

постулирующий полную независимость индивидуальных ионных электропроводностей, обоснован только для случая предельно разбавленных растворов. В растворах конечных концентраций обнаруживаются заметные откло-

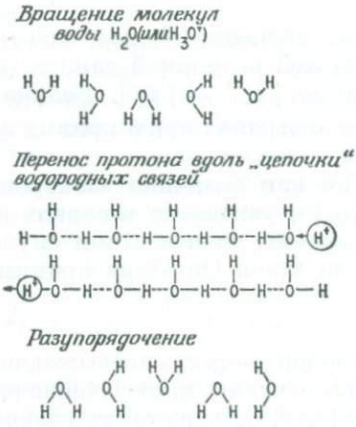
нения от аддитивности. В разбавленных растворах эквивалентная электропроводность λ_i иона i в присутствии произвольной смеси ионов определяется выражением

$$\lambda_i = \lambda_i^\circ \left[\frac{1{,}981 \cdot 10^6}{(\varepsilon_0 T)^{3/2}} \lambda_i^\circ z_i \sum_0^\infty C_n r_i^{(n)} + \frac{29{,}16 z_i}{\eta_0 (\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{I}. \qquad (3.21)$$

Смысл величин, входящих в это уравнение и не определенных выше, можно найти у Харнеда и Оуэна [27]. Отметим, что уравнения (3.15) и (3.21) сходны между собой. «Эффект смешения», заключающийся в отклонении от принципа Кольрауша, наиболее сильно проявляется в смешанных растворах, содержащих ионы одного типа, но сильно отличающихся по величине подвижностей, например HCl-KCl [58]. Бремнер [5] исследовал электропроводности растворов NaCl, KCl и $MgSO_4$ и их смесей в интервале от 0 до 25° С и предложил эмпирическое уравнение для расчета температурного коэффициента.



Ф и г. 3.17. Гидратированный протон.

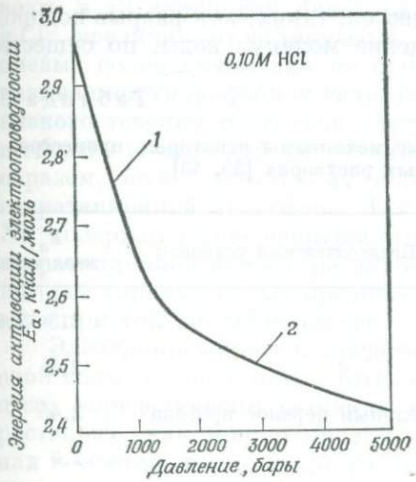


Ф и г. 3.18. Механизм Гроттхасса.

Электропроводность систем KCl-HCl и $SrCl_2$-HCl измерялась при высоких давлениях; отношение наблюдаемых значений электропроводности к расчетным [по уравнению (3.20)] достигает величины 0,957 и при давлении около 1300 кг/см^2 приобретает тенденцию к необычному изменению [38]. Опубликованы данные по системам искусственной морской воды с добавлением $MgCl_2$ [15] при 1 атм и $NaCl = MgCl_2$ при высоких давлениях [36], но попыток проанализировать полученные результаты не сделано.

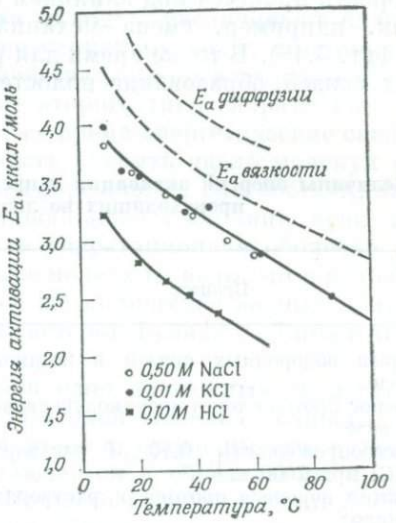
Концентрация водородных ионов или протонов H^+ в морской воде очень мала и их вклад в величину общей электропроводности весьма незначителен. Протонная электропроводность, однако, могла играть заметную роль в биологических явлениях и в процессах возникновения и развития жизни в океане, поэтому будет не лишним сказать о ней несколько слов. При 25° С предельная эквивалентная электропроводность большинства ионов находится в пределах значений 20—80 ом$^{-1}$ экв$^{-1}$ см$^{-2}$, однако $\lambda^\circ_{H^+}$ составляет 350 ом$^{-1}$ экв$^{-1}$см$^{-2}$. Протон по сравнению с любыми другими ионами обладает гораздо большей подвижностью, несмотря на то что он сильно гидратирован. Гидратная форма протона в воде лучше всего представляется в форме иона $H_9O_4^+$ (фиг. 3.17). При обычных температурах и давлениях в разбавленных растворах с «обычной» электропроводностью вклад протонной электропроводности в ее суммарную величину мал, но при этом перенос протонов происходит в основном по аномальному механизму Гроттхасса [6]. Очень быстрый *кажущийся* перенос протонов состоит из трех стадий (фиг. 3.18). Вначале благодаря вра-

щательным движениям молекул воды возникает цепочка водородных связей, затем происходит эстафетный перенос протона вдоль этой цепочки через потенциальный барьер (фиг. 6.2), возможно, при помощи квантового туннельного эффекта, и после этого вследствие вращения молекулы воды вновь разориентируются. При 1 атм относительно малая скорость движения протонов определяется скоростью вращательных движений молекул. Повышение давления, сопровождающееся разрушением структурированных участков жидкости, облегчает вращение частиц, и величина энергии активации электропроводности соответственно уменьшается (фиг. 3.19). Такой механизм определяет скорость переноса протонов до тех пор, пока где-то в интервале между 1000 и 2000 кг/см^2 вращение молекул не становится столь быстрым, что протон не успевает проскакивать вдоль цепочки и скорость переноса начинает определяться его собственным движением. При этом угол наклона кривой зависимости E_a от P сильно изменяется (фиг. 3.19). Очевидно, что



Фиг. 3.19. Зависимость энергии активации протонной проводимости от давления [43].

1 — вращение H_2O, граница области;
2 — эстафетный перенос протона, граница области.



Фиг. 3.20. Энергия активации электропроводности Аррениуса для некоторых водных растворов [31].

протонная электропроводность в соответствии с механизмом Гроттхасса ограничена только «свободной» вращающейся мономерной водой [41, 31]. Возможно, что биологическая роль механизма Гроттхасса еще более значительна, так как он, по всей вероятности, участвует в передаче химической энергии окислительно-восстановительных процессов в той же степени, что и в передаче электрической энергии [35].

6. СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА

Близость энергии активации для процессов диэлектрической релаксации, самодиффузии, подвижности ионов и вязкого течения в воде давно отмечалась многими авторами и это подсказывало мысль, что все указанные процессы вызываются одним и тем же механизмом, определяющим одинаковую степень изменения их скорости [22, 81]. В то же время предположения о характере явления, от которого зависит скорость применения рассматриваемых свойств, различны. Некоторые авторы придерживаются мнения, что этим процессом является образование полостей, в то время как другие предполагают разрушение водородных связей. Однако такие предположения основаны преимуще-

ственно на значениях E_a, рассчитанных по данным результатов измерений указанных свойств при температурах 15, 25 и 35° С. Область более низких температур, особенно вблизи 4° С, несмотря на ее очевидную важность для океанографии, не рассматривалась. Выше 10° С энергии активации различных процессов даже при отсутствии совпадений по величине обнаруживают одинаковое изменение с температурой, выражающееся серией параллельных кривых (фиг. 3.20). Однако в наиболее важной области температур между 0 и 10° С изменения свойств в зависимости от температуры, давления и концентрации электролитов обнаруживают наряду с определенными общими закономерностями и важные различия, что говорит о разнообразии молекулярных механизмов явлений [43]. Жидкая вода имеет достаточно сложное строение, чтобы предполагать существование лишь одного альтернативного механизма для процессов, характеризующихся близкими значениями энергий активации. Сложность происходящих в воде явлений может обусловливать изменение скорости процесса под влиянием относительно слабого внешнего воздействия (как, например, смена механизма протонной проводимости, показанная на фиг. 3.19). В то же время для ряда процессов, таких, как разрыв водородных связей, образование полостей и вращение молекул воды, по существу

Таблица 3.9

Величины энергий активации и предполагаемые механизмы некоторых процессов, происходящих во льду и в водных растворах [35, 43]

Процесс	Предполагаемый механизм	E_a, ккал/моль
Разрыв водородных связей в жидкой воде		1,3—2,6
Перенос протона через мостиковую связь в воде		2,4
Электропроводность 0,10 *M* раствора HCl при 2000 кг/см^2	Туннельный перенос протона	2,45
Реакция переноса протона в растворах кислот		2,6
Электропроводность 0,10 *M* раствора HCl при 1 атм	Механизм Гроттхасса (вращение H_2O или H_3O^+)	2,97
Скачки протона во льду		3,1
Электропроводность 0,10 *M* раствора KCl при 1 атм	Образование полостей	3,6
Перенос протона в классической теории		3,8
Диэлектрическая релаксация	Вращение H_2O	3—5
Энергия связи O—H—O во льду		4,5
Вязкое течение	Скачкообразное движение (?)	4,5
Самодиффузия	Скачкообразное движение (?)	4,6
Нулевое удлинение O—H связи		5,3
Электропроводность раствора $MgSO_4$	Скачкообразное движение (?)	4,0—5,5
Энергия водородной связи		6,8
Разрыв водородных связей в воде (теплота сублимации льда)		9
Реакция окисления Fe (II) = Fe (III)	Механизм Гроттхасса	8,5—9,9
Электропроводность чистой воды		9,8
Электропроводность льда (расчетная)		9,95
Вращение молекул воды		10
Электропроводность льда (эксп.)		12,3
Перенос протона в чистом льду		24,2

связанных с одними и теми же силами межмолекулярного взаимодействия, можно ожидать и одинакового изменения энергетических характеристик. В табл. 3.9 приведены величины энергий активации различных процессов, а также предположения относительно их возможных механизмов.

7. ВЫВОДЫ

Процессы переноса в водных растворах тесно связаны со структурой жидкой воды. Изучение диэлектрической релаксации показывает, что в воде существует только один вид вращающихся частиц, которые предположительно считаются мономерами. Как самодиффузия молекул воды, так и диффузия ионов в водных растворах сильно зависят от величины вязкости, и эти явления хорошо коррелируются с действием различных электролитов на структуру воды. Вязкость — свойство, которое наилучшим образом помогает понять природу структуры воды. Например, изучение зависимости скорости вязкого течения от давления свидетельствует о том, что гидростатическое давление оказывает сильное влияние на разрушение кластеров Фрэнка — Вина, имеющих более высокий удельный объем, чем другие участки структуры.

Изменение вязкости с концентрацией электролитов позволяет количественно оценить влияние различных ионов на водную структуру. Ионы, упрочняющие водную структуру, такие, как Na^+ и Mg^{2+}, увеличивают вязкость воды, в то время как ионы, разрушающие структуру воды, например Cs^+ и Cl^-, увеличивают ее текучесть. Вязкие свойства растворов тетраалкиламмониевых солей указывают на существование второго типа гидратации — так называемой гидрофобной гидратации. В то же время энергетические свойства вязкого течения растворов дают возможность оценить число молекул воды в *общей* кулоновской гидратационной атмосфере ионов, способствуя, таким образом, более детальному пониманию локального состояния воды в их гидратационной атмосфере. Так, первичная гидратационная оболочка иона Na^+ содержит в зоне электрострикции четыре молекулы воды, но в его общей гидратационной атмосфере находится такое же количество водных молекул, которое характерно для среднего размера кластеров Фрэнка — Вина в чистой воде при той же температуре.

Электропроводность представляет собой одно из важных свойств морской воды, которое может быть измерено с высокой степенью точности. Процесс, определяющий скорость изменения ионной проводимости в водных растворах, как можно предполагать, заключается в образовании «дырок», или полостей, в структуре растворителя. Правило Вальдена, устанавливающее, что электропроводность меняется как обратная величина вязкости, является хорошим приближением при исследовании растворов даже такой концентрации и сложности, как морская вода. Зависимость электропроводности от давления показывает, что действие этого параметра в отличие от температуры может приводить к разрушению гидратационных атмосфер ионов. Классическая теория электропроводности основана на модели, в которой рассматривается заряженная сферическая частица, двигающаяся через вязкую среду, и замедление подвижности ионов с увеличением концентрации электролита объясняется на основе предположения о существовании двух затормаживающих явлений — эффекта релаксации и эффекта электрофореза. Несмотря на нереальность модели, такая теория хорошо оправдывается в применении к разбавленным растворам, а при введении эмпирических величин может быть распространена и на растворы более высоких концентраций.

Ряд процессов переноса — диэлектрическая релаксация, диффузия, вязкое течение, «обычная» электропроводность и протонная проводимость — включает несколько различных, но во многом очень родственных механизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allam D. S., Lee W. H., J. Chem. Soc., **A426**, 1966.
2. Ben-Naim A., J. Phys. Chem., **69**, 3245, 1965.
3. Bradley R. S., Trans. Faraday Soc., **58**, 687, 1957.

4. Bradshaw A., Schleicher K. E., Deep-Sea Res., **12**, 151, 1965.
5. Bremner R. W., J. Am. Chem. Soc., **66**, 444, 1944.
6. Conway B. E., Bockris J. O' M., Linton H., J. Chem. Phys., **24**, 834, 1956.
7. Cohen R., Ann. Physik, **45**, 666, 1892.
8. Collie C. M., Hasted J. B., Riston D. M., Proc. Phys. Soc. London, **60**, 145, 1948.
9. Conway B. E., Verrall R. E., Desnoyers J. E., Trans. Faraday Soc., **62**, 2738, 1966.
10. Debye P., Hückel E., Physik. Z., **24**, 305, 1923.
11. Devell L., Acta Chem. Scand., **16**, 2177, 1962.
12. Dorsey N. E., Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Pub. Corp., New York, 1940.
13. Einstein A., Ann. Physik., **19**, 289, 1906.
14. Evans D. F., Kay R. L., J. Phys. Chem., **70**, 366, 1966.
15. Faletti D. W., Gackstetter M. A., J. Electrochem. Soc., **114**, 299, 1967.
16. Falkenhagen H., Leist M., Kelbg G., Ann. Phys. Leipzig, 6, **11**, 51, 1952; Falkenhagen H., Kelbg G., Z. Electrochem., **58**, 43, 1953.
17. Fisher F. H., J. Phys. Chem., **66**, 1607, 1957.
18. Frank H. S., Evans M. W., J. Chem. Phys., **13**, 507, 1945.
19. Franks F., Good W., Nature, **210**, 85, 1966.
20. Fuoss R. M., Accascina F., Electrolytic Conductance, Interscience, New York, 1959.
21. Fuoss R. M., Onsager L., J. Phys. Chem., **61**, 668, 1957.
22. Glasstone S., Laidler K. L., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., New York, Chaps. 9, 10, 1941.
23. Good W., Electrochem. Acta, **9**, 203, 1964.
24. Groh G., Z. Angew. Phys., **15**, 181, 1963.
25. Gurney R. W., Ionic Processes in Solution, McGraw-Hill Book Co., New York, Chap. 9, 1953.
26. Hamon B. V., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **16**, 83, 1958.
27. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed. Reinhold, New York, 1958.
28. Hasted J. B., Ritson R. M., Collie C. N., J. Chem. Phys., **16**, 1, 1948.
29. Hertz H. G., Zeidler M. D., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 821, 1964.
30. Horne R. A., Advan. High Pressure Res., **2**, 1968b.
31. Horne R. A., J. Electrochem. Soc., **112**, 857, 1965.
32. Horne R. A., Nature, **200**, 418, 1963.
33. Horne R. A., Surv. Progr. Chem., **4**, 1, 1968.
34. Horne R. A., Water Resources Res., **1**, 263, 1965.
35. Horne R. A., Axelrod E. H., J. Chem. Phys., **40**, 1518, 1964.
36. Horne R. A., Bonnon W. J., Sullivan E., Frysinger G. R., J. Electrochem. Soc., **110**, 1282, 1963.
37. Horne R. A., Birkett J. D., Electrochim. Acta, **12**, 1153, 1967.
38. Horne R. A., Courant R. A., J. Phys. Chem., **68**, 1258, 1964.
39. Horne R. A., Courant R. A., J. Geophys. Res., **69**, 1152, 1964.
40. Horne R. A., Courant R. A., J. Geophys. Res., **69**, 1971, 1964.
41. Horne R. A., Courant R. A., J. Phys. Chem., **69**, 2221, 1965.
42. Horne R. A., Cournat R. A., J. Chem. Soc., 3548, 1966.
43. Horne R. A., Courant R. A., Johnson D. S., Electrochim. Acta, **11**, 987, 1966.
44. Horne R. A., Courant R. A., Johnson D. S., Margosian F. F., J. Phys. Chem., **69**, 3988, 1965.
45. Horne R. A., Frysinger G. R., J. Geophys. Res., **68**, 1967, 1963.
46. Horne R. A., Johnson D. S., J. Chem. Phys., **45**, 21, 1966a.
47. Horne R. A., Johnson D. S., J. Chem. Phys., **44**, 2946, 1966b.
48. Horne R. A., Johnson D. S., J. Geophys. Res., **71**, 5275, 1966c.
49. Horne R. A., Johnson D. S., J. Phys. Chem., **70**, 2182, 1966d.
50. Horne R. A., Johnson D. S., J. Phys. Chem., **71**, 1147, 1967.
51. Horne R. A., Myers B. R., Frysinger G. R., J. Chem. Phys., **39**, 2666, 1963.
52. Horne R. A., Young R. P., J. Phys. Chem., **72**, 1763, 1968.
53. Jones G., Dole M., J. Am. Chem. Soc., **51**, 2950, 1929.
54. Kay R. L., Vituccio T. Zawoyski C., Evans D. F., J. Phys. Chem., **70**, 2336, 1966.
55. Kohlrausch F., Ann. Physik., **50**, 385, 1893; **66**, 785, 1898.
56. Lindenbaum S., J. Phys. Chem., **70**, 814, 1966.
57. Lindenbaum S., Boyd G. E., J. Phys. Chem., **68**, 911, 1964.
58. Longsworth L. G., J. Am. Chem. Soc., **52**, 1897, 1930.
59. McCall D. W., Douglass D. C., J. Phys. Chem., **69**, 2001, 1965.

60. McMullan R. K., Bonamico M., Jeffrey G. A., J. Chem. Phys., **39**, 3295, 1963.
61. Malmberg C. G., J. Res. Natl. Bur. Stat. USA, **A69**, 39, 1965.
62. Miller A. A., J. Chem. Phys., **38**, 1568, 1963.
63. Miyake Y., Koizumi M., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **27**, 63, 1968.
64. Nemethy G., Scheraga H. A., J. Chem. Phys., **36**, 3382, 3401, 1962; J. Phys. Chem., **66**, 1773, 1962.
65. Onsager L., Physik. Z., **28**, 277, 1927.
66. Onsager L., Fuoss R. M., J. Phys. Chem., **26**, 2689, 1932.
67. Park K., Deep-Sea Res., **11**, 729, 1964.
68. Pitts E., Proc. Roy. Soc. London, **A217**, 43, 1953.
69. Reeburgh W. S., J. Marine Res. (Sears Marine Found. Res.), **23**, 187, 1965.
70. Richardson J. L., Bergsteinsson P., Getz R. J., Peters D. L., Sprague R. W., Sea Water Mass Diffusion Coefficient Studies, Philco Aeronutronic Div., Publ. № U-3021, W.O. 2053, Dec. 1964, Office of Naval Res. Contract № Nonr-4061(00) (Unclass.).
71. Robinson R. A., Stokes R. H., Electrolyte Solutions, Butterworths Sci. Publ. London, 1959.
72. Saito N., J. Phys. Soc. Japan, **5**, 4, 1950.
73. Samoilov O. Y., Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions, Consultants Bureau, New York, 1965.
74. Schellman J. A., J. Chem. Phys., **26**, 1225, 1957.
75. Shedlovsky T., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1411, 1932; Schedlovsky T., Brown A. S., MacInnes D. A., Trans. Electrochem. Soc., **66**, 165, 1934; Shedlovsky T., Brown A. S., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1066, 1934b.
76. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1942.
77. Thomas B. D., Thompson T. G., Utterback C. L., J. Conseil, Conseil. Perm. Intern. Exploration Mer., **9**, 28, 1934.
78. Vand V., J. Phys. Colloid Chem., **52**, 277, 300, 314, 1948.
79. Wang J. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 510, 1951.
80. Wang J. H., J. Phys. Chem., **69**, 4412, 1965.
81. Wang J. H., Robinson C. V., Edelman I. S., J. Am. Chem. Soc., **75**. 466, 1953.
82. Wen W. Y., Saito S., Lee C., J. Phys. Chem., **70**, 1244, 1966.
83. Wicke E., Angew. Chem., **5**, 106, 1966.
84. Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 2065, 1954.
85. Zisman W. A., Phys. Rev., **39**, 151, 1932.

Часть II

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

ГЛАВА 4

Приборы и методы

1. ИЗМЕРЕНИЯ НА МЕСТЕ

Для проведения физико-химического эксперимента с морской водой может быть избран один из трех возможных путей:

2. Измерения на месте
1. Измерения на борту корабля
3. Измерения в стационарной лаборатории

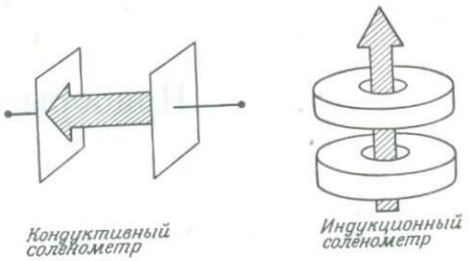
↑ Увеличение целесообразности

↑ Увеличение экспериментальных затруднений

При наличии соответствующего оборудования измерения можно проводить непосредственно в природной морской среде, а именно в океанских глубинах, на поверхности океана или в атмосфере над его поверхностью. Можно также отобрать пробу, доставить ее в судовую лабораторию и немедленно приступить к выполнению намеченного эксперимента. Или, наконец, можно полученную пробу доставить на судно, поместить в подходящий контейнер, соблюдая соответствующие условия, переправить ее в хорошо оборудованную стационарную лабораторию и произвести желаемые измерения позднее, когда в этом появится необходимость. Все это может показаться очевидным и обыкновенным, но это не совсем так. Напротив, перечисленные три способа далеко не эквивалентны, и выбор наиболее подходящего из них представляет огромное значение для успешного проведения эксперимента — его точности, продуктивности и полезности, так как получаемые результаты зависят от выбора наилучшего пути исследования.

Предположим, что мы берем пробу морской воды с большой глубины. Пока пробу поднимают на поверхность, температура и давление меняются (гл. 2). Указанные изменения приводят к резкому нарушению установившегося равновесия (гл. 6), и по этой причине к моменту, когда проба достигает поверхности, ее химический состав оказывается измененным. Например, изменяются концентрационные отношения $(MgSO_4)/(Mg^{2+})$ и $(HCO_3^-)/(CO_3^{2-})$. При этом может меняться не только форма нахождения частиц. Если проба при повышении температуры и понижении давления теряет растворенные в ней газы, то может измениться также общее содержание некоторых химических элементов. Теперь поместим нашу пробу в хранилище. Даже если герметичность пробоотборника не нарушалась, химический состав морской воды все равно претерпевает изменения. Взвешенные частицы могут коагулировать и выпадать в осадок; медленное изменение равновесия может привести к постепенному исчезновению одних химических форм частиц и появлению других. Наконец, мы не должны забывать, что морская вода является средой обитания живых организмов. Обменные процессы, происходящие в живых клетках, приводят к смене одних веществ другими, а когда организмы отмирают, то в результате их разрушения образуются новые химические вещества. Попытки хранить морскую воду безнадежны: откупоривая бутылку, мы должны приготовиться к некоторым неприятным химическим сюрпризам.

Почему же в таком случае все измерения не проводятся непосредственно на месте? Да потому, что проведение экспериментов на месте часто связано с такими трудностями, что результаты становятся недостоверными, и, кроме того, точные характеристики усло-



Фиг. 4.1. Типы соленометрических датчиков для определения электропроводности морской воды.

вий окружающей среды в море нам, как правило, не известны и мы не имеем возможности их проконтролировать. Поэтому, например, попытка измерить на месте точную величину электропроводности морской воды под давлением настолько же нелепа, как и попытка не выходя в море измерить сезонные колебания солености в профиле Северного Атлантического океана. Прежде чем принять решение, какой химический эксперимент следует проводить в море, а какой в лаборатории, необходимо тщательно все взвесить и не торопиться с выводами.

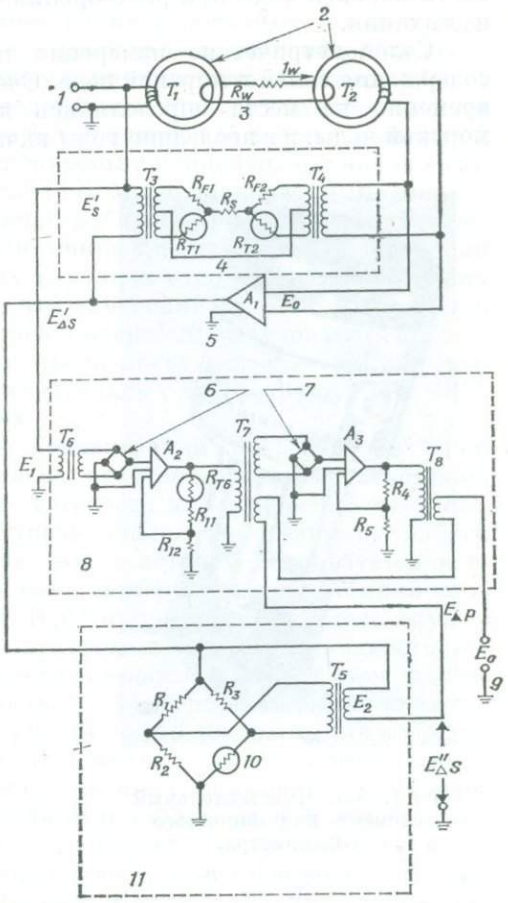
Химические исследования непосредственно в море могут состоять из отдельных измерений в данном месте и в данное время, и в прошлом морская химия занималась преимущественно именно такими измерениями. В настоящее время появилась тенденция к проведению серий измерений, которые позволяют проследить изменение определенного изучаемого свойства в одной и той же фиксированной точке за определенный промежуток времени. В другом случае серийные измерения проводятся при исследовании вертикальных и горизонтальных профилей в данный момент или за определенный период времени. При таком способе наблюдений можно получить наиболее детальную информацию, но для этого необходимо большое число измерений в фиксированных точках, характеризующих объем исследуемого участка океана, и в течение длительного промежутка времени. Применение большого количества фиксированных буев и площадок позволяет осуществлять измерения подобного рода, и можно ожидать, что в будущем большая часть исследований будет проводиться при помощи именно таких систем реперов. Использование для этой цели океанографических судов, которое практикуется в настоящее время, не представляется удовлетворительным для решения проблемы.

Наиболее обычными измерениями на месте являются определения температуры, электропроводности, давления (или глубины) и испытание материалов. Явление морской коррозии рассматривается в первом параграфе части IV настоящей книги. Измерение температуры и давления необходимо в связи с тем, что эти параметры являются вспомогательными величинами при расчетах. Для измерения температуры применяются не традиционные термометры, а биметаллические пластинки, термопары, кристаллы пьезокварца и особенно широко распространенные термисторы, поскольку с помощью перечисленных датчиков легко передать необходимую информацию на большое расстояние и с большой глубины (описание классических океанографических термометров можно найти в гл. 10 монографии Свердрупа, Джонсона и Флеминга [46]). Для прямых измерений давления могут применяться специальные индукционные катушки, сильфоновые устройства и манганиновые элементы. Особый интерес для нас представляет электропроводность, так как с ее помощью можно измерить такое важное свойство морской воды, как соленость или общую концентрацию солей.

В лабораторных условиях электропроводность водных растворов определяется по величине сопротивления между двумя платинированными или платиновыми электродами, погруженными в раствор (фиг. 4.1). Описание приборов и методик, применяемых для этой цели, можно найти в любом учебнике электрохимии, например [25]. Удельная электропроводность рассчитывается непосредственно по величине измеренного сопротивления и константе ячейки согласно уравнению (3.9). Константа используемой в приборе ячейки определяется отношением длины межэлектронного пространства к площади его поперечного сечения, а ее величина обычно устанавливается при калибровке проводимости данной ячейки по стандартному раствору с хорошо известной электропроводностью, например децимолярному раствору KCl.

Поскольку величина электропроводности сильно зависит от температуры, измерительная ячейка должна быть хорошо термостатирована. Когда определение электропроводности проводится в лаборатории, что бывает довольно часто, необходимость в точной регулировке температуры отпадает, так как обычно не определяются абсолютные значения указанной величины, а проводится сравнение свойств исследуемого образца со стандартной морской водой известной солености. Применение «стандартной морской воды» (см. ниже) в качестве солеметрического эталона было предложено Парком [33].

В работах [31, 6] дан краткий обзор наиболее интересных усовершенствований измерительной аппаратуры, предназначенной для предварительного измерения солености на месте, включая описание системы для компенсации влияния температуры. Такие измерения предшествуют прямому определению электропроводности в лабораторных условиях. Эти приборы далеки от совершенства, и с таким оборудованием «даже если бы можно было применить тщательно прокалиброванный стандартный эталон, что в полевых условиях не так просто, точность определения хлоридности пробы составляла бы всего 0,05—0,10‰» [6]. Это не удивительно. Ничтожная деформация электродов при механическом сотрясении или другой небрежности может привести к заметному изменению константы ячейки. Кроме того, в такой загрязненной среде, как морская вода, поверхность электродов со временем поглощает отравляющие примеси, корродируется или зарастает морскими организмами.



Ф и г. 4.2. Схема индукционного солеметра [4].

1 — вход; *2* — индуктивно связанные датчики электропроводности; *3* — циркуляция морской воды; *4* — схема для грубой компенсации температурного эффекта; *5* — симметричный усилитель; *6* — датчик давления (ступень первого порядка); *7* — датчик давления (ступень второго порядка); *8* — схема для компенсации эффекта давления; *9* — выход; *10* — термистор R_{T3}; *11* — схема для точной компенсации температурного эффекта.

Очевидное решение этой проблемы состоит в том, чтобы отказаться от применения в приборах для измерения электропроводности морской воды незащищенных электродов. Оригинальным прибором такого типа является индукционный солеметр [36, 5, 4]. Возбуждение обмотки железного тороидального сердечника вызывает появление тока в заполняющей его морской воде, а величина тока регистрируется при помощи второго тороида, непосредственно примыкающего к первому и коаксиального с ним (фиг. 4.1). Схема указанного прибора позволяет компенсировать влияние температуры и давления, что дает возможность повысить точность измерений при использовании этого датчика на больших океанских глубинах [4]. Электрическая схема прибора показана на фиг. 4.2, а фотография чувствительного элемента такого солеметра при-

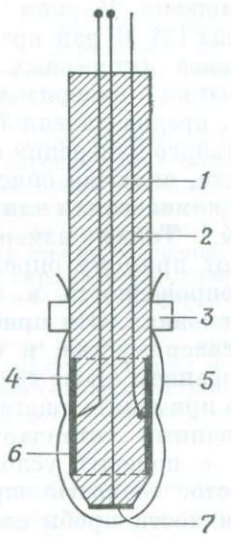
ведена на фиг. 4.3. Каррит [6] приходит к выводу, что «...солеиометры указанного типа отличаются наибольшей стабильностью показаний в течение длительного времени», при очень высокой чувствительности и точности.

Парк с сотрудниками [32, 33, 34] исследовал изменение электропроводности морской воды при растворении CO_2 и $CaCO_3$ и в процессах фотосинтеза и дыхания.

Солеиометрические измерения позволяют изучить изменение общего содержания солей в морской воде. Очевидно, было бы неплохо, если бы одновременно на месте определялись концентрации отдельных компонентов морской воды, и в последние годы начали появляться приборы для подобных



Ф и г. 4.3. Чувствительный элемент индукционного солеиометра.



Ф и г. 4.4. Электрод для измерения концентрации растворенного кислорода [8].

1 — пластмасса; *2* — термисторный датчик; *3* — кольцевой держатель; *4* — цилиндрический стандартный Ag — Ag_2O-электрод; *5* — проницаемая для O_2 полиэтиленовая мембрана; *6* — 0,5N водный раствор KOH; *7* — индикаторный платиновый электрод.

измерений. Жизнь животных, обитающих в озерах, реках и морях, зависит от присутствия растворенного кислорода. Воды, лишенные кислорода, в большинстве случаев безжизненны, существующие в океанах «мертвые» участки и характеризуются его отсутствием (гл. 7 и 9). Для непрерывного контроля за концентрацией растворенного в морской воде кислорода может быть использован кислородный элемент [8], изображенный на фиг. 4.4. Полуэлементная реакция, происходящая на платиновом индикаторном электроде:

$$2H_2O + O_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-, \qquad (4.1)$$

а ее потенциал выражается уравнением

$$E \approx E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \log \frac{(OH^-)^4}{P_{O_2}}. \qquad (4.2)$$

Элемент измеряет потенциал по отношению к стандартному электроду, состоящему из пары серебро — окись серебра. Уравнение (4.2) показывает,

что получаемые значения зависят от температуры [8, 40] и парциального давления растворенного кислорода — величины P_{O_2}. Кислород диффундирует из морской воды в раствор электролита, находящийся в элементе, через мембрану, проницаемую для O_2. Поток кислорода пропорционален скорости его диффузии.

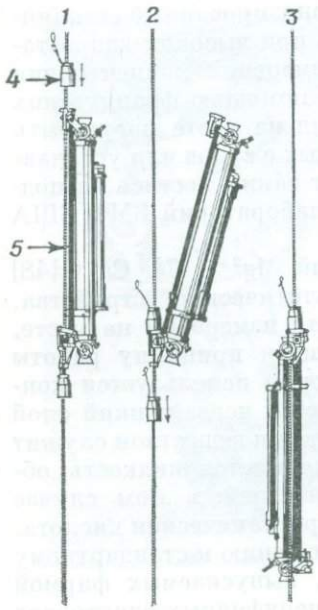
Как неоднократно отмечалось, концентрация водородных ионов в морской воде, несмотря на ее малую величину, имеет важное значение. Она регулирует, например, происходящий в морях циклический процесс CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} (гл. 7). Стандартный водородный электрод для проведения измерений в морской воде непригоден по той причине, что водород выносится потоком газообразного CO_2 из исследуемой пробы и концентрация ионов водорода в связи с этим не остается постоянной [44]. Модернизированный стеклянный электрод [14, 17, 13, 15], позволяющий работать при высоких гидростатических давлениях, был применен для прямых измерений концентрации водородных ионов на месте в океанских глубинах с помощью французских батискафов. Здесь интересно отметить, что измерения на месте могут быть выполнены не только при помощи приборов, опускаемых с судов или устанавливаемых на буях. Исследования такого рода могут также вестись из подводных обитаемых станций типа экспериментальных лабораторий ВМФ США Sealab или при глубоких погружениях.

В последнее время для измерения концентраций Mg^{2+} [47], Ca^{2+} [48] и Cl^- [26] в морской воде были применены электролитические устройства, и вполне возможно использование этих устройств для измерений на месте. Принцип работы, например, Ca^{2+}-электрода аналогичен принципу работы электрода, применяемого для определения pH, в котором используется конвекция через стекло и разность потенциалов измеряется через тонкий слой ионизированного проводящего вещества. В pH-метре таким веществом служит тонкая стеклянная пластинка, а в Ca^{2+}-электроде применяется жидкость, обменивающаяся с водой ионами, но не смешивающаяся с ней; в этом случае наиболее подходящей для этих целей является фосфорорганическая кислота. Возникающий в системе потенциал измеряется по отношению к стандартному электроду Ag — AgCl. В электродных устройствах, выпускаемых фирмой Томпсона в Кембридже, для изготовления анионно-специфичных электродов на Cl^-, NO_3 и ClO_4^- использован аналогичный принцип жидкой ионобменной мембраны, тогда как в электродах для определения I^-, Br^-, Cl^-, F^- и S^{2-} применяется другой тип систем, в котором вместо ионобменника используется ионный проводник в твердом состоянии. Карритт [7] считает, что для измерений на месте можно приспособить метод вольтаметрической десорбции [1], который используется для количественных определений следов ионов металлов в морской воде. В процессе вольтаметрической десорбции из пробы раствора при соответствующем приложенном напряжении на подходящем для этой цели электроде вначале выделяются все катионы. Затем напряжение медленно уменьшается, с тем чтобы каждый из выделившихся на электроде металлов мог снова окислиться и перейти обратно в раствор. При этом величины площадей под максимумами, последовательно располагающимися на кривой изменения напряжения во время перехода металлов в раствор, соответствуют концентрациям элементов в исходной пробе.

2. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБЫ

Если проведение измерений на месте по каким-либо причинам невозможно или нецелесообразно, проба морской воды должна быть отобрана, доставлена на поверхность и сохранена до тех пор, пока не появится возможность провести ее физико-химическое исследование. По традиции проба отбирается в сосуд (это не так просто, как может показаться); для этой цели существует ряд сосудов, носящих имя изобретателей,— сосуды Кнудсена, Кемерера, Фёрста,

Вандорна, Фротши, Китахара, Глисона и т. д. Однако чаще всего применяется сосуд Нансена (фиг. 4.5). Этот пробоотборник состоит из латунной трубки объемом около 1200 мл, снабженной с обеих сторон клапанами, работа которых синхронизирована при помощи соединительного стержня. Спуск сосуда производится с открытыми клапанами, чтобы морская вода могла проходить сквозь него. На необходимой глубине с помощью гирьки или «сигнального» грузика, скользящего вдоль троса, спусковой механизм выключается. При резком ударе опускающийся сосуд переворачивается на 180°, и его клапаны захлопываются. Во время переворота пробоотборника высвобождается второй сигнальный груз, который соскальзывает вниз и приводит в действие следующий пробоотборник, находящийся на этом же тросе. Обычно к сосуду прикрепляется возвращаемый обратно термометр, который фиксирует температуры при отборе пробы. Если используются два термометра — защищенный и открытый, то сравнение их показаний позволяет оценить глубину отбора пробы.



Ф и г. 4.5. Сосуд Нансена для отбора проб морской воды на глубине.

1 — исходное положение; *2* — опрокидывание; *3* — окончательное положение; *4* — сигнальный грузик; *5* — сосуд.

Наряду с объемом имеются другие важные характеристики пробоотборников: их коэффициент проточности, герметичность и химическая инертность. Чем больше размеры входного отверстия сосуда по сравнению с площадью его поперечного сечения и длиной, тем быстрее он заполняется. При подъеме сосуда на поверхность его содержимое не должно просачиваться наружу и, что еще более важно, в него не должна попадать морская вода с меньших глубин. И наконец, следует принять все меры предосторожности для обеспечения химической инертности сосуда по отношению к морской воде. Слой благородного металла, нанесенный на внутреннюю стенку пробоотборника гальваническим способом, после неоднократного использования и чистки сосуда обычно нарушается, на нем появляются царапины и другие повреждения, которые позволяют процессу коррозии достичь латунного основания. Проба, отобранная на большой глубине, может находиться в пробоотборнике в течение часа и более, прежде чем она будет поднята на поверхность, а этого времени достаточно, чтобы в ней вследствие коррозии заметно изменилась концентрация растворенного кислорода и микроэлементов. Применение эпоксидных смол, тефлоновых или нейлоновых материалов помогает решить эту проблему, и поэтому при изучении микроэлементов морской воды необходимо полностью отказаться от использования металлических пробоотборников и заменить их пластмассовыми или стеклянными.

Поскольку процессы сорбции и десорбции, происходящие на поверхности твердых частиц, а также присутствующие в морской воде микроорганизмы могут повлиять на содержание некоторых ее компонентов, то пробу необходимо предварительно отфильтровать. Существующие методы см. [42].

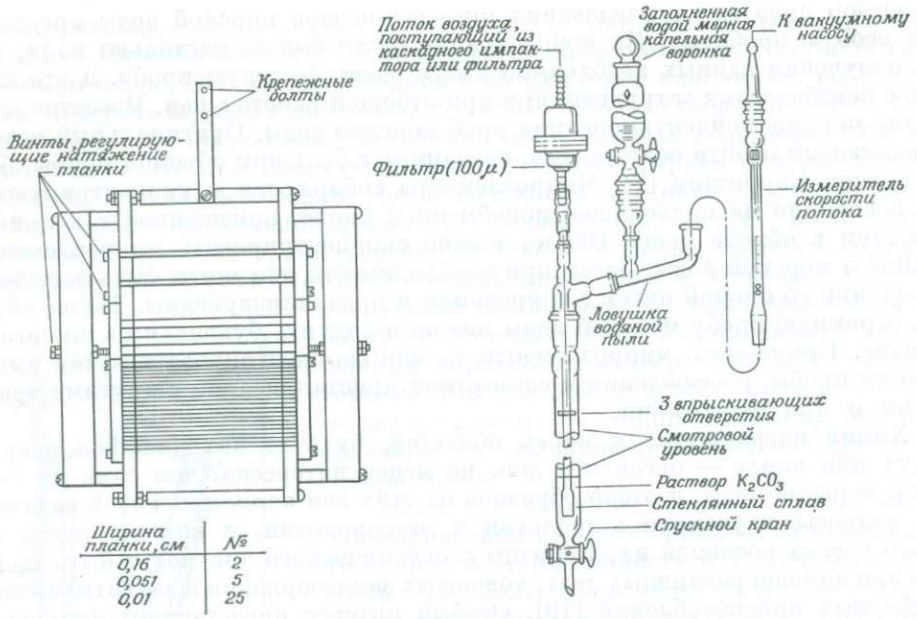
Пробы морской воды можно также доставлять из океанских глубин с помощью вакуумных, центробежных, турбинных или струйных насосов. Так, Карритт и Канвишер [8] при изучении концентрации растворенного кислорода в профиле Чесапикского залива применили метод откачки воды с глубины через кислородный элемент (фиг. 4.4), а Санделс [43] приводит описание системы для непрерывной регистрации в эстуариях температуры и электропроводности воды, прокачиваемой через аналитическую аппаратуру.

Отбор проб для исследования микроэлементов морской воды представляет особую проблему. Их концентрация часто бывает настолько мала, что для получения данных необходимо иметь очень большую пробу, а это связано с неизбежными затруднениями при отборе и работе с ней. Известно множество методов концентрирования проб морской воды. Оригинальный метод, позволяющий обойти осложнения, связанные с большим объемом пробы, был предложен Карриттом [7]. Микроэлементы собираются и концентрируются при абсорбции на подходящей ионобменной смоле, помещенной в колонку. При этом в объеме менее 100 мл можно сконцентрировать микроэлементы из 2000 л морской воды. Затем при необходимости они могут быть выделены из колонки со смолой путем элюирования и проанализированы. Таким образом, огромную пробу морской воды можно поместить буквально в жилетном кармане. Кроме того, микроэлементы можно сконцентрировать путем выпаривания пробы, соосаждения и совместной кристаллизации с другими веществами и при экстракции.

Химия пограничных с морем областей, будь то находящийся вверху воздух или внизу — океанское дно, не менее интересна, чем сама по себе химия морской воды, и отбор образцов из этих зон является особой задачей. Эти вопросы изучаются в геологии и метеорологии, и поэтому здесь мы только слегка коснемся их. Образцы с океанического дна могут быть получены при помощи различных драг, ковшовых землечерпалок и захватывающих грейферных приспособлений [19]. Особый интерес представляет получение колонок керна, так как в этом случае образец разрушается в наименьшей степени, а это дает возможность изучить химический состав донного материала в зависимости от глубины его залегания. В последнее время получил распространение метод замораживания колонок грунта, пока он находится в пластмассовом вкладыше внутри цилиндра. Замораживание производится для того, чтобы свести до минимума биологическую активность организмов в образце и сопровождающие их химические изменения. При получении колонки образца может нарушиться степень его компактности, но нет оснований полагать, что при этом существенно изменится состав поровой воды.

Химические компоненты, находящиеся в воздухе над поверхностью моря, могут быть исследованы в атмосферных осадках, сбор которых производится обычными метеорологическими дождевыми коллекторами. В работе [30] описан каскадный импактор для отбора крупных частиц аэрозоля, а в [18] рассмотрено применение этого прибора, который был установлен на самолете для изучения содержания галогенов в атмосфере над Тихим океаном. Каскадный импактор (фиг. 4.6) состоит из ряда последовательных лопастей различной ширины, которые служат для разделения частиц аэрозоля по величине. Воздух прокачивается через импактор, затем отфильтровывается и, наконец, попадает в раствор K_2CO_3 (фиг. 4.6).

Морская вода является средой жизнедеятельности организмов и о ее неустойчивом характере уже говорилось. Океанографическая литература изобилует техническими статьями, в которых описываются печальные примеры того, как многие часы работы были потрачены впустую, прежде чем выяснилось, что пробы морской воды оказывались загрязненными или же испорченными иным образом при отборе и хранении. Если задача состоит лишь в определении солености и концентрации основных компонентов, то вполне удовлетворительная герметичность сосуда, необходимая для предотвращения испарения пробы при ее хранении, может быть получена при использовании сосудов из твердых сортов стекла или полиэтилена высокой плотности. Стекла мягких сортов могут заметно выщелачиваться, а через полиэтилен низкой плотности могут диффундировать пары воды. Однако если исследуются растворенный кислород, микроэлементы или биологически важные компоненты, то следует принять все необходимые меры предосторожности [42].



Ф и г. 4.6. Пробоотборник аэрозоля [18].

Слева — авиационный каскадный импактор для отбора аэрозоля; справа — прибор для отбора газа.

Дополнительные сведения о *приборах и методах океанографических исследований*, особенно о классических методах, можно найти в книге Барнса [2].

3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

Превосходный обзор по аналитической химии морской воды, сделанный Райли [42], избавляет нас от необходимости подробно рассматривать здесь эту тему. Аналитическая химия, представляющая собой высокоспециализированную отрасль науки,— всего лишь орудие морской химии, хотя и имеет для нее огромное значение. Автор подчеркивает это, потому что до последнего времени существовала тенденция смешивать понятие морской химии с излюбленной аналитической химией. Однако здесь следует сказать несколько слов о методах анализа основных компонентов морской воды (подробно они описаны в обзорах [42, 12,2]). Библиографический указатель по методам определения химических компонентов морской воды составляется в настоящее время Национальным океанографическим центром США.

Натрий и калий. К сожалению, Na и K относятся к элементам, количественный анализ которых наиболее сложен. Натрий можно осадить цинк-уранил-ацетатом, а калий может быть определен весовым методом после осаждения в виде хлорплатината из водно-этанольных растворов.

Кальций и магний. Кальций может быть определен весовым методом после осаждения в виде оксалата, а магний — в форме фосфата аммония. Оба катиона могут быть также определены объемным методом с применением комплексообразователя — аминополикарбоксильных кислот (комплексонов) и подходящих индикаторов.

Сульфат-ион. Классическим методом определения SO_4^{2-} является весовой метод при осаждении сульфата бария.

Галогены. Хлор и другие галогены могут быть определены стандартным (весовым) аргентометрическим методом Вольхарда:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl. \qquad (4.3)$$

Так как объемный анализ технически менее сложен, чем весовой, указанная специфическая реакция на хлорид-ион (4.3) применяется и в методе титрования. Для определения конца титрования используются разнообразные индикаторы, включая хромат-ион, который образует красный осадок Ag_2CrO_4, и абсорбционные индикаторы. Конец титрования может быть также установлен потенциометрическим методом.

Кислород. Для определения растворенного O_2 применяется метод Винклера, часто в усовершенствованном виде. При взаимодействии O_2 со свежим веществом $Mn(OH)_2$ образуется соединение, реагирующее с иодид-ионом в стехиометрической пропорции и восстанавливающее его до свободного иода. Иод титруется затем с помощью стандартного тиосульфата в присутствии крахмала, используемого как индикатор.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ МОРЯ В ЛАБОРАТОРИИ

Океанограф традиционно выносит свою лабораторию в море. Пока океанография оставалась качественной и описательной наукой, такая процедура, хотя и была связана с определенными трудностями, в большинстве случаев отвечала требованиям, предъявляемым наукой. Однако в последние годы океанография все более превращается в количественную и аналитическую дисциплину, которая наряду с вопросом «как» задает и вопрос «почему». Все более очевидно, что при точных исследованиях удовлетворительные экспериментальные данные в полевых условиях можно получить лишь в редких случаях. Наука — наиболее чистое воплощение человеческого знания, а эксперимент — развитие знания. Как правило, цель эксперимента, очевидная или подразумеваемая, состоит в том, чтобы оценить влияние какого-либо одного фактора или параметра при постоянных величинах всех остальных параметров. Это позволяет исследовать значение указанного параметра для изучаемого явления. Одновременное действие различных факторов морской среды в природной обстановке не позволяет проследить за влиянием отдельных параметров, более того, многие изменения не могут быть проконтролированы и даже остаются неизвестными. Поэтому не удивительно, что представители молодого поколения исследователей стремятся перенести море в свои лаборатории и получить результаты при острого контролируемых лабораторных условиях.

Существует старая шутка, что химики проводят грубые опыты с очень чистыми веществами, а физики изящными и точнейшими методами исследуют свойства грязи. К сожалению, следует признать, что в большинстве случаев океанографы занимают при этом самую крайнюю позицию и идут значительно дальше физиков. Щадя авторов, оставим без внимания такие работы, однако упомянем одну из них, в которой измеренные свойства сведены в шесть солидных таблиц, а сама проба морской воды была зачерпнута ведром, видимо, с поверхности. Правда, эта проба была отфильтрована, но охарактеризована лишь величиной солености. Немыслимо дважды получить для исследования один и тот же материал. Даже если часть пробы оставить на хранение, со временем она необратимо изменится. Короче говоря, пробы всегда неравноценны и невоспроизводимы. Имеет ли в таком случае смысл проводить очень тщательные исследования? Кто знает? Но в этом повинна не столько морская вода, сколько сами исследователи. Имея в виду сложность и неустойчивость морской воды как в неорганическом, так и в биологическом отношениях, автор сильно подозревает, что окончательные выводы из результатов различных физико-химических исследований не могут быть сделаны при изучении реальной пробы морской воды. В настоящее время автор не видит никакого вполне удовлетворительного решения в преодолении этих трудностей.

Пока существуют два возможных пути, позволяющих выйти из этого неприятного положения: использование во всех исследованиях стандартной морской воды (тогда, по крайней мере, мы всегда имели бы дело с одной и той же степенью загрязнения вещества) или же применение искусственной морской воды. Заготовка стандартной морской воды производится специальным

отделом Международной ассоциации по физической океанографии, который высылает океанографам пробы с точно измеренной хлоридностью (до пяти значащих цифр). В 1962 г. комитет ЮНЕСКО принял решение, чтобы в сертификатах образцов наряду с хлоридностью указывалась и величина электропроводности. Наличие такой стандартной морской воды по крайней мере создает общую основу для океанографов различных стран, которая позволяет им разрешать множество возникавших ранее спорных вопросов при помощи градуировки по стандартному веществу. Когда автор писал эти строки, перед ним на столе находилась проба стандартной морской воды пятилетней дав-

Таблица 4.1

Рецепты искусственной морской воды ($19^0/_{00}$ *Cl*)

По Макклендону и др. [28]

NaCl	26,726 г	H_3BO_3	0,088 г
$MgCl_2$	2,260	Na_2SiO_3	0,0024
$MgSO_4$	3,248	$Na_2Si_4O_9$	0,0015
$CaCl_2$	1,153	H_3PO_4	0,0002
KCl	0,721	Al_2Cl_6	0,013
$NaHCO_3$	0,198	NH_3	0,002
NaBr	0,058	$LiNO_3$	0,0013

Добавить воду до общего веса 1000 г

По Н. Н. Зубову [45]

NaCl	26,518 г	$CaCl_2$	0,725 г
$MgCl_2$	2,447	$NaHCO_3$	0,202
$MgSO_4$	3,305	NaBr	0,083

Добавить воду до общего веса 1000 г

По Лайману и Флемингу [27]

NaCl	23,476 г	$NaHCO_3$	0,192 г
$MgCl_2$	4,981	KBr	0,096
Na_2SO_4	3,917	H_3BO_3	0,026
$CaCl_2$	1,102	$SrCl_2$	0,024
KCl	0,664	NaF	0,003

Добавить воду до общего веса 1000 г

По Калле [23]

NaCl	28,014 г	$CaCO_3$	0,1221 г
$MgCl_2$	3,812	KBr	0,1013
$MgSO_4$	1,752	$SrSO_4$	0,0282
$CaSO_4$	1,283	H_3BO_3	0,0277
K_2SO_4	0,8163		

Добавить воду до общего веса 1000 г

По Кестеру и др. [24]

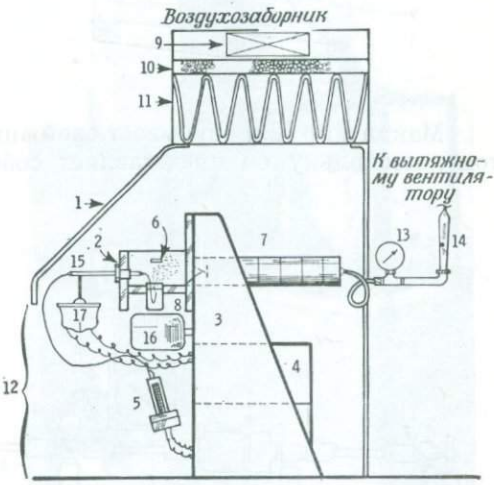
NaCl	23,926 г	53,27 мл 1,0 *M* раствора $MgCl_2$
Na_2SO_4	4,008	10,33 мл 1,0 *M* раствора $CaCl_2$
KCl	0,677	0,90 мл 0,1 *M* раствора $SrCl_2$
$NaHCO_3$	0,196	
KBr	0,098	
H_3BO_3	0,026	
NaF	0,003	

(После установления равновесия и аэрации pH должна составлять 7,9—8,3.)

ности. В этой пробе было заметное количество коагулировавшего твердого вещества, и при всем доверии к значениям концентрации хлора, указанным на этикетке, автору не был известен состав этого вещества.

Альтернативное решение вопроса состоит в использовании синтетической морской воды, в которой нет обычных для природной морской воды взвешенных частиц, органических веществ и биологического материала. Она приготовляется из ряда неорганических реактивов, растворяемых в воде в количестве, соответствующем концентрации основных компонентов в природной воде. Обычный раствор NaCl для этой цели не всегда пригоден (табл. 2.1), и для приготовления синтетической морской воды был предложен ряд рецептов (табл. 4.1).

В лабораториях применяется весьма разнообразное оборудование для воспроизведения условий, существующих в морской среде, и постоянно появляются новые приборы и методы, что говорит о растущем признании лабораторных экспериментов. А теперь в качестве иллюстрации рассмотрим два случая моделирования природной обстановки — условий пограничной зоны



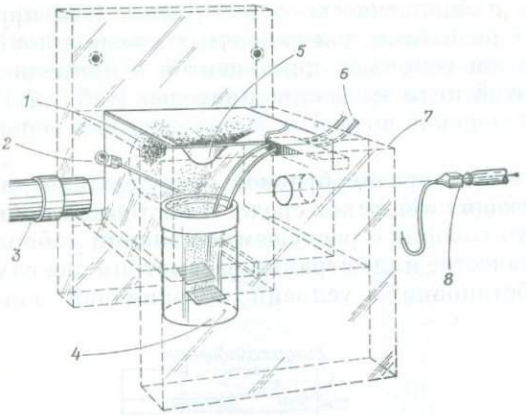
Ф и г. 4.7А. Установка «микроокеан» для изучения ионного фракционирования на поверхности раздела воздух — море [29].

Общая схема установки: *1* — кожух для защиты от внешних загрязнений; *2* — рабочая камера; *3* — кремальера; *4* — электропривод; *5* — регулятор процесса образования газовых пузырьков; *6* — коллектор для улавливания разбрызгивающихся капель; *7* — аэрозольный импактор; *8* — «микроокеан»; *9* — вентилятор; *10* — слой активированного угля; *11* — «абсолютный» фильтр; *12* — окно для доступа к установке; *13* — вакуумный манометр; *14* — измеритель скорости потока; *15* — вибрирующий горизонтальный капилляр; *16* — магнитная мешалка; *17* — репродуктор для регулировки вибрации капилляра.

море — воздух и условий больших глубин океана. Сначала может показаться, что первый эксперимент трудно выполнить каким-либо иным способом, кроме непосредственных измерений на месте. Этот эксперимент состоит в изучении находящегося в воздухе над морем аэрозоля, который образуется при разрушении пузырьков морской пены и содержит частицы соли. Во втором случае цель эксперимента заключается в изучении процессов молекулярного и ионного переноса в морской воде при высоком гидростатическом давлении, и осуществление надлежащего контроля за экспериментом было бы чрезвычайно трудно выполнить на месте, но легко — в лаборатории.

Величины отношений концентраций ионных компонентов в атмосфере над морем заметно отличаются от соответствующих значений в исходной морской воде (гл. 11). Макинтайр [29] для изучения относительной обогащенности аэрозоля над морем фосфором сконструировал специальный аппарат, которому дал удачное название —«микроокеан» (фиг. 4.7). Эксперимент состоит в маркировке морской воды мечеными атомами, вводимыми в виде солей $Na_3P^{32}O_4$ и $Na^{22}Cl$, продувании через нее пузырьков воздуха, улавливании образующейся водяной пыли, разделении частиц аэрозоля по крупности в импакторе и регистрации β- и γ-излучения для определения величины отношения PO_4^{3-}/Na^+. Чтобы исключить возможность загрязнения, прибор целиком помещается в оболочку (фиг. 4.7А). Барботирование производилось одним из двух методов: с применением горизонтального вибрирующего капил-

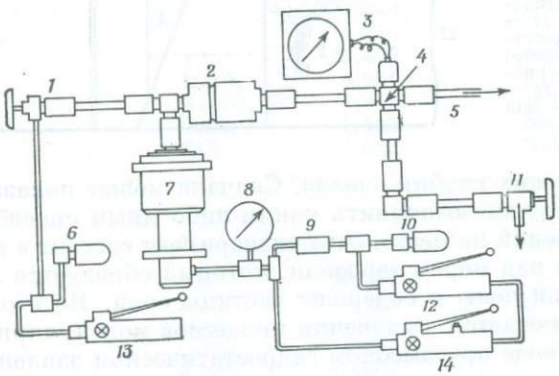
ляра или же прямым электролизом с платиновыми сетчатыми электродами (фиг. 4.7Б). Крупные брызги улавливались на изогнутой поверхности, расположенной над «микроокеаном», и стекали обратно. Более мелкие капельки аэрозоля засасывались в импактор аспиратором малого разрежения.



Фиг. 4.7Б. Общий вид «микроокеана» [29].

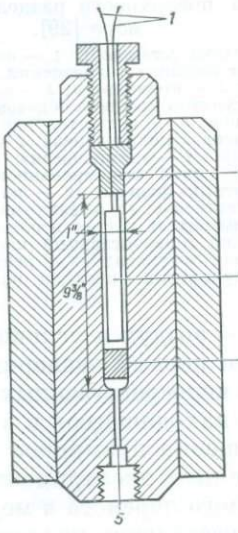
1 — импактор; *2* — входное отверстие; *3* — осветитель микроскопа; *4* — «микроокеан»; *5* — экран для возврата брызг; *6* — подводящие провода электродов; *7* — оболочка из оргстекла (3/4 дюйма); *8* — наконечник капилляра.

Макинтайр [29] описывает свой аппарат также как «пузырьковый микротом», поскольку он представляет собой приспособление для отбора очень



Фиг. 4.8А. Установка для моделирования условий океанских глубин. Система ручного управления высокими давлениями.

1 — игольчатый клапан; *2* — контрольный клапан; *3* — самописец; *4* — манганиновый элемент; *5* — к камере высокого давления; *6* — выпускной клапан; *7* — мультипликатор; *8* — манометр; *9* — контрольный клапан; *10* — выпускной клапан; *11* — выпускное отверстие; *12—13* — ручной насос, относительное давление 10 000; *14* — ручной насос, относительное давление 40 000.

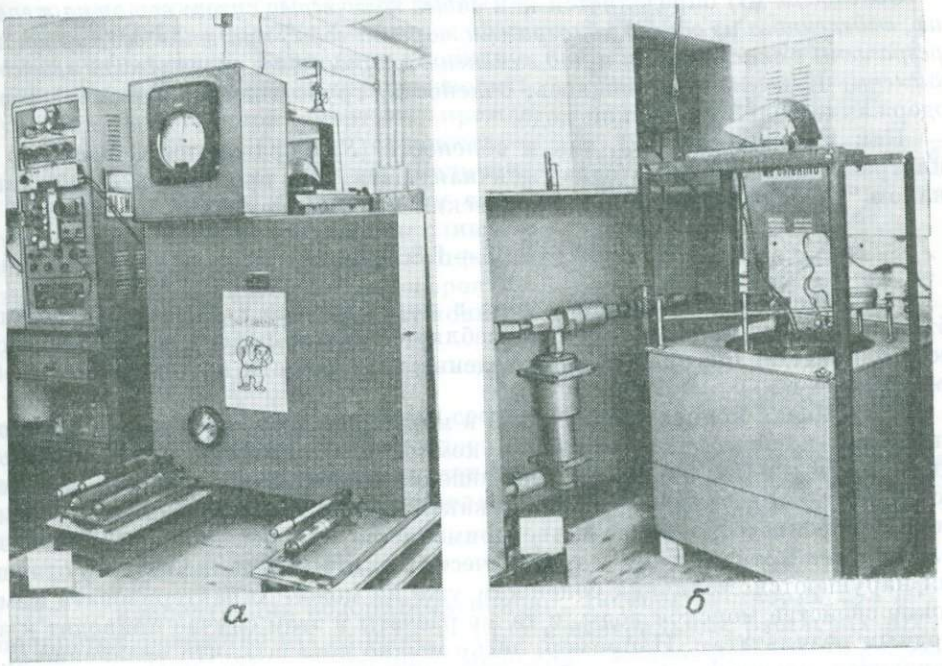


Фиг. 4.8Б Установка для моделирования условий океанских глубин.

Камера высокого давления, предназначенная для измерения электропроводности. *1* — подводящие провода; *2* — перегородка; *3* — ячейка для измерения электропроводности; *4* — незакрепленная пробка; *5* — ввод от магистрали высокого давления.

тонкого поверхностного слоя такого раствора, как морская вода. В этом смысле прибор может оказаться очень полезным для изучения физико-химических свойств поверхностной пленки растворов.

При описании второго примера мы рассмотрим приборы, которые применял автор в своей лаборатории для воссоздания температуры и давления, соответствующих условиям на глубинах океана. В дополнение к существовавшим замыслам океанографических исследований при конструировании этих приборов имелось в виду их использование для фундаментального изучения процесса переноса в водных растворах при высоких давлениях. В связи с этим рабочий объем камеры (около 100 см³) был сделан сравнительно небольшим, чтобы можно было проводить измерения при нагрузках до 10 000 кг/см³, значительно превышающих те, которые необходимы для океанографических целей. Система ручного управления для создания давления, его регулировки и измерения схематически показана на фиг. 4.8А, а конструкция конусообразной оболочки камеры высокого давления — на фиг. 4.8Б. Общий вид установки представлен на фиг. 4.9, *а* и 4.9, *б*. На этой



Фиг. 4.9. Установка для моделирования условий океанских глубин.

а — вид спереди. На переднем плане видны ручные насосы, на шкафу высокого давления — самописец манганинового элемента, слева — мост для прецизионных измерений электропроводности; *б* — вид установки сзади. Слева находится мультипликатор давления и магистральный контрольный клапан, в центре — соединенный буквой Т манганиновый элемент и на переднем плане справа — оболочка термостата, в которую помещается камера высокого давления. Устройства для регулировки температуры и охлаждения термостата не показаны.

аппаратуре были проведены исследования электропроводности и вязкости морской воды [20, 21]. Моделирование в лаборатории условий морских глубин в последнее время применялось также другими исследователями при изучении электропроводности [3], диффузии [41], электродвижущих сил [13, 14, 15, 16, 17] морской воды, а также условий равновесия карбоната кальция [37, 38, 39].

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕНОСТИ, ХЛОРИДНОСТИ И pH

Было бы весьма полезно иметь какой-то один параметр, характеризующий морскую воду в химическом отношении, который вместе с температурой и давлением мог бы использоваться для расчета других ее свойств, например

плотности. Понятия солености и хлоридности, часто упоминавшиеся выше, являются попытками установить такой химический параметр, и теперь мы рассмотрим их подробнее.

Хлоридность (*Cl*) вначале была определена как *общее содержание хлора, брома и иода в граммах в одном килограмме морской воды в предположении, что бром и иод могут быть заменены хлором*. Но при таком определении предполагалось одинаковое значение атомных весов элементов, и в 1940 г. Якобсон и Кнудсен [22] предложили другое определение хлоридности, не связанное с величиной атомного веса: «*Величина хлоридности морской воды в промилле определяется как равная величине массы в единицу грамм-атомного веса серебра, которое осаждается галогенами из пробы морской воды весом* 0,3285234 *килограмма*». Очевидно, что оба определения хлоридности основаны на классической методике количественного химического анализа галогенов (4.3).

Соленость (*S*) определяется как *общее количество сухого остатка в граммах, выделенного из одного килограмма морской воды; при этом все карбонаты превращены в окислы, бром и иод заменены хлором, а все органические вещества окислены*. Как уже упоминалось, соленость, грубо говоря, отражает общее содержание солей в морской воде.

Как хлоридность (*Cl*), так и соленость (*S*) выражаются в граммах на килограмм морской воды (одна тысячная часть, или промилле, обозначается знаком $^0/_{00}$) и связываются эмпирическим выражением

$$S = 0{,}03 + 1{,}805\,Cl. \tag{4.4}$$

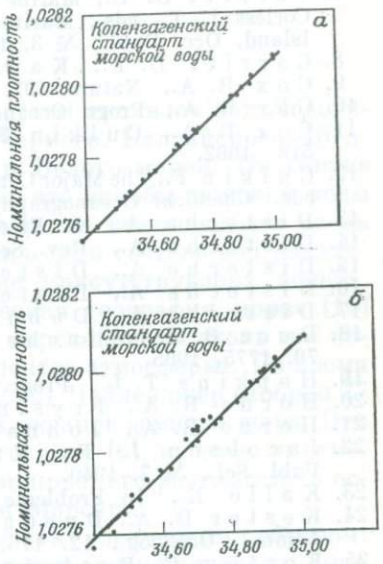
Выражение концентрации хлора в морской воде в расчете на единицу объема — ее *хлористость* [1] — употребляется более редко, чем на единицу веса, и представляет собой произведение хлоридности на плотность пробы при 20° С.

Хотя общая концентрация солей в морской воде может быть различной, отношение концентраций основных компонентов остается *приблизительно* одним и тем же (гл. 5). Пока эти отношения постоянны, соленость оказывается очень полезным параметром, так как она описывает морскую воду с химической стороны и в этом качестве применяется для решения подавляющего большинства практических и теоретических задач. Когда же ионные отношения нарушаются, величина солености уже не может характеризовать химические свойства морской воды, и те же расчеты в этом случае приводят к абсурдным результатам. Например, легко можно показать, что уравнение (4.4) становится неверным при разбавлении морской воды, поскольку $S \not\to 0$, а $Cl \to 0$. В последние годы благодаря усовершенствованию аналитических методов постепенно остановится все более ясно, что величины, считавшиеся *примерно* постоянными, оказываются на самом деле далеко не такими. Кокс [9, 10, 11], явно преуменьшая значение этого факта, ставящего под сомнение саму возможность применения солености, говорит о нем, как о «проблеме солености». В физической океанографии соленость применяется главным образом для расчета плотности морской воды, непосредственное измерение которой с высокой точностью сравнительно трудно провести не только на месте, но даже в лаборатории. Однако Кокс с соавторами [11] обнаружили, что корреляция между плотностью и соленостью, рассчитанной из измерений электропроводности (фиг. 4.10, *а*), выполняется значительно лучше,

---

[1] Американские океанографические термины chlorinity и chlorosity переведены здесь соответственно как хлоридность и хлористость. Аналогичная хлоридности концентрационная величина, обычно применяемая в отечественных работах, — весовая концентрация хлора — выражается не в промилле ($^0/_{00}$), а в г/кг или в весовых процентах. Это же относится и к выражению солености или величине сухого остатка. 1 вес.% = 10 г/кг = = $10^0/_{00}$. — *Прим. перев.*

чем в том случае, когда соленость рассчитывается из данных хлоридности (фиг. 4.10, *б*). В этой работе авторы приходят к следующему выводу: «Мы думаем, что наступает такое время, когда океанографы могут отказаться от использования отчасти искусственного понятия «солености» и вместо этого описывать морскую воду через понятие электропроводности или плотности». Ранее мы упоминали, что в 1962 г. специальная комиссия ЮНЕСКО рекомендовала применять для характеристики стандартной морской воды одновременно с величиной хлоридности также и величину электропроводности. Электропроводность — свойство, которое может быть измерено с высокой точностью и в лаборатории, и в природной обстановке на месте. Карритт [6] связывает колебания в измерениях хлоридности с тем, что определение хлора по Кнудсену дает ошибку титрования $\pm 0{,}01‰ Cl$, тогда как лабораторные солемеры характеризуются точностью $\pm 0{,}0005—0{,}002‰ Cl$. Автор согласен с этим замечанием. Концепция хлоридности пережила себя, и следовало бы позволить ей умереть естественной смертью, прежде чем она станет обузой. Однако, соленость, — по-видимому, достаточно удобная величина для выражения общей концентрации солей в морской воде, если не подходить слишком строго, и ее следовало бы сохранить, пока не появится что-либо лучшее, а это маловероятно.



Ф и г. 4.10. Корреляционные зависимости плотности морской воды от хлоридности (*б*) и электропроводности (*а*) [11].

При диссоциации вода образует ионы водорода (протоны) и гидроксила:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-. \qquad (4.5)$$

При 25° С ионное произведение воды составляет 10^{-14}, т. е. концентрация каждого из ионов H^+ или OH^- (или, точнее, активность) равна 10^{-7} *М*. Величина pH определяется уравнением

$$pH = -\log [H^+], \qquad (4.6)$$

где $[H^+]$ — концентрация водородных ионов [1]. Во всех растворах при 25° С выполняется равенство pH + pOH = 14, а в нейтральных растворах pH = = pOH = 7. При pH > 7 раствор щелочной, а при pH < 7 — кислый. Морская вода имеет слабощелочную реакцию, и ее величина pH лежит в пределах 7,5—8,4.

6. ВЫВОДЫ

Физико-химические свойства пробы морской воды могут быть измерены на месте, на судне или в стационарной лаборатории. При отборе, обработке и хранении пробы следует предпринять необходимые меры предосторожности, чтобы предупредить возможные химические изменения. Существует множество различных приборов и методов для проведения химического анализа и измерений других свойств морской воды. К тому же следует твердо установить, какой тип физико-химического эксперимента лучше проводить в море и какой — в строго контролируемых лабораторных условиях.

Химический состав морской воды обычно характеризуется величинами хлоридности и солености. Последняя приближенно выражает общую концентрацию электролитов в морской воде и в настоящее время, как правило, определяется путем измерений электропроводности пробы.

[1] Иногда встречаются величины pOH, pK и др., определяемые аналогичным образом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ariel M., Eisner U., J. Electroanal. Chem., **5**, 362, 1963.
2. Barnes H., Apparatus and Methods of Oceanography, George Allen & Unwin, Ltd., London, Part I, Chemical., 1959.
3. Bradshaw A., Schleicher K. E., Deep-Sea Res., **12**, 151, 1965.
4. Brown N. L., An in situ Salinometer for Use in the Deep Oceans, Instr. Soc. Am. Reprint, № 812-3-64, 1964.
5. Brown N. L., Homon B. V., Deep-Sea Res., 8, 65, 1961.
6. Carritt D. E., Chemical Instrumentation, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **II**, Chap. 5, 1963.
7. Carritt D. E., Marine Geochemistry: Some Guesses and Gadgets, in Schink D. R., Corless J. T., eds., Marine Geochemistry, Narragansett Marine Lab., Univ. Rhode Island, Occ. Publ., № 3, 1965.
8. Carritt D. E., Kanswisher J. W., Anal. Chem., **31**, 5, 1959.
9. Cox R. A., Nature, **197**, 785, 1963a.
10. Cox R. A., Progr. Oceanog., **1**, 243, 1963b.
11. Cox R. A., Culkin F., Greenhalgh R., Riley J. P., Nature, **193**, 518, 1962.
12. Culkin F., The Major Constituents of Sea Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **I**, Chap. 4, 1965.
13. Disteche A., J. Electrochem. Soc., **109**, 1084, 1962.
14. Disteche A., Rev. Sci. Instr., **30**, 474, 1959.
15. Disteche A., Disteche S., J. Electrochem. Soc., **112**, 350, 1965.
16. Disteche A., Disteche S., J. Electrochem. Soc., **114**, 330, 1967.
17. Disteche A., Dubuisson M., Bull. Inst. Oceanog., № 1174, 1960.
18. Duce R. A., Winchester J. W., van Nahl T. W., J. Geophys. Res., **70**, 1775, 1965.
19. Hopkins T. L., Progr. Oceanog., **2**, 213, 1964.
20. Horne R. A., Frysinger G. R., J. Geophys. Res., **68**, 1967, 1963.
21. Horne R. A., Johnson D. S., J. Geophys. Res., **71**, 5275, 1966.
22. Jacobsen J. P., Knudsen M., Assoc. d'Oceanog. Phys., U.G.G.I. Publ. Sci., № 7, 1940.
23. Kalle K., In Probleme der kosmischen Physik., Leipzig, **23**, 1945.
24. Kester D. A., Duedall I. W., Conners D. N., Pytkowicz R. M., Limnol. Oceanog., **12**, 176, 1967.
25. Kortüm G., Bockris J.O'M., Textbook of Electrochemistry, Elsevier, Amsterdam, **II**, 1951.
26. Koske P. H., Kiel. Meereforsch., **19**, 182, 1963.
27. Lyman J., Fleming R. H., J. Marine Res., **3**, 134, 1940.
28. McClendon J. F., Gault C. C., Mulholland S., Carnegie Inst. Washington, Publ., № 251, 1917.
29. MacIntyre F., Ion Fractionation in Drops from Breaking Bubbles, Ph. D. Thesis, M.I.T., Cambridge, Mass., 1965.
30. May K. R., J. Sci. Instr., **22**, 187, 1945.
31. Paquette R. G., Congf. Phys. Chem. Properties of Sea Water, Easton, Maryland, 1958, Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council Publ., № 600, 128, 1959.
32. Park K., Deep-Sea Res., **71**, 85, 1964.
33. Park K., Science, **146**, 56, 1964.
34. Park K., Curl H. C., Jr., Nature, **205**, 274, 1965.
35. Park K., Weyland P. K., Bradshaw A., Nature, **201**, 1283, 1964.
36. Pritchard D. W., Conf. Phys. Chem. Properties of Sea Water, Easton, Maryland, 1958, Natl. Acad. Sci-Natl. Res. Council Publ., № 600, 146, 1959.
37. Pytkowicz R. M., Deep-Sea Res., **10**, 633, 1963.
38. Pytkowicz R. M., Limnol. Oceanog., **10**, 220, 1965.
39. Pytkowicz R. M., Conners D. N., Science, **144**, 840, 1964.
40. Rayment R. B., Anal. Chem., **34**, 1089, 1962.
41. Richardson J. L., Bergsteinsson R. J., Getz R. J., Peters D. L., Sprague R. W., Sea Water Mass Diffusion Coefficient Studies, Philco Corp. Publ., № U-3021, Office of Naval Research Contract Nonr-4061, 1965.
42. Riley J. P., Analytic Chemistry of Sea Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Acadewic Press, **2**, Chap. 21, 1965.
43. Sandels E. G., J. Sci. Instr., **33**, 424, 1956.
44. Skirrow G., Dissolved Gases — Carbon Dioxide, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **I**, Chap. 7, 1965.
45. Зубов Н. Н., Океанографические таблицы, институт океанологии, М., 1941.
46. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1942.
47. Thompson M. E., Science, **153**, 866, 1966.
48. Thompson M. E., Ross J. W., Jr., Science, **154**, 1643, 1966.

ГЛАВА 5

Элементарный химический состав морей и колебания солености

1. ПРИНЦИП МАРСЕТА

В 1819 г. Марсет в статье [9] привел результаты анализов вод Ледовитого и Атлантического океанов, Средиземного, Черного, Балтийского, Желтого, Восточно-Китайского, Южно-Китайского и Белого морей. На основе своих исследований он пришел к выводу о том, что «пробы морской воды во всех районах земного шара содержат одни и те же компоненты в очень близких пропорциях, и поэтому различия в химическом составе вод различных морей состоят только в общем количестве присутствующих солей». Почти полвека спустя Моури в книге «Физическая география моря» [10] свидетельствует, что «...как правило... состав морской воды столь же постоянен в своих пропорциях, что и состав компонентов атмосферы». Во время своего знаменитого научного плавания (1873—1876) Челленджер отобрал 77 проб морской воды с различных глубин основных океанов земного шара. Эти образцы были тщательно проанализированы Диттмаром [6], и, хотя он отметил некоторые незначительные различия в составе проб, его результаты в основном подтвердили первоначальные обобщения Марсета.

Принцип Марсета может быть сформулирован следующим образом: хотя общая концентрация солей в морской воде, или ее соленость, может быть различной, отношения между концентрациями главных компонентов

Таблица 5.1

Основные компоненты морской воды

Ион	Концентрация в морской воде с соленостью 35‰, г/кг	Ион	Концентрация в морской воде с соленостью 35‰, г/кг
Cl^-	19,353	K^+	0,387
Na^+	10,76	HCO_3^-	0,142
SO_4^{2-}	2,712	Br^-	0,067
Mg^{2+}	1,294	Sr^{2+}	0,008
Ca^{2+}	0,413		

(табл. 5.1) остаются *примерно* постоянными. Это обобщение, как мы говорили выше, оказалось очень полезным, и благодаря ему была заложена необходимая основа для практического применения понятия солености. Однако следует подчеркнуть ограничение, которое налагается словом «примерно» [2]. Кроме того, необходимо иметь в виду два других важных момента. Гораздо чаще анализируются пробы, взятые с поверхности, чем глубинные; поэтому наше представление о химическом составе морской воды может оказаться несколько односторонним. Некоторые компоненты морской воды, особенно те, которые участвуют в биологическом обмене присутствующих в море живых организмов, например азот, фосфор и растворенный кислород, обычно характеризуются значительными колебаниями величин отношений.

В табл. 5.2 приведены концентрации основных компонентов (в граммах на килограмм морской воды) по отношению к хлоридности для некоторых

Таблица 5.2

Отношение содержаний основных компонентов морской воды к величине хлоридности для различных океанов и морей

Океан или море	$\frac{Na}{‰\ Cl}$	$\frac{Mg}{‰\ Cl}$	$\frac{K}{‰\ Cl}$	$\frac{Ca}{‰\ Cl}$	$\frac{Sr}{‰\ Cl}$	$\frac{SO_4}{‰\ Cl}$	$\frac{Br}{‰\ Cl}$
Северный Атлантический океан	—	—	0,02026	—	—	—	0,00337—0,00341
Атлантический океан	0,5544—0,5567	0,0667	0,01953—0,0263	0,02122—0,02126	0,000420	0,01393	0,00325—0,0038
Северная часть Тихого океана	0,5553	0,06632—0,06695	0,02096	0,02154	—	0,1396—0,1397	0,00348
Западная часть Тихого океана	0,5497—0,5561	0,06627—0,0676	0,02125	0,02058—0,02128	0,000413—0,000420	0,1399	0,0033
Индийский океан	—	—	—	0,02099	0,000445	0,1399	0,0038
Средиземное море	0,5310—0,5528	0,06785	0,02008	—	—	0,1396	0,0034 —0,0038
Балтийское море	0,5536	0,06693	—	0,02156	—	0,1414	0,00316—0,00344
Черное море	0,55184	—	0,0210	—	—	—	—
Ирландское море	0,5573	—	—	—	—	0,1397	0,0033
Пролив Пьюджет-Саунд	0,5495—0,5562	—	0,0191	—	—	—	—
Восточно-Сибирское море	0,5484	—	0,0211	—	—	—	—
Антарктика	—	—	—	0,02120	0,000467	—	0,00347
Токийский залив	—	0,0676	—	0,02130	—	0,1394	—
Баренцево море	—	0,06742	—	0,02085	—	—	—
Ледовитый океан	—	—	—	—	0,000424	—	—
Красное море	—	—	—	—	—	0,1395	0,0043
Японское море	—	—	—	—	—	—	0,00327—0,00347
Берингово море	—	—	—	—	—	—	0,00341
Адриатическое море	—	—	—	—	—	—	0,00341

океанов и морей. Более подробные сведения по этому вопросу и соответствующие ссылки можно найти в [4].

Принцип Марсета предполагает, что воды океанов Земли хорошо перемешаны. И это действительно так, но они не настолько энергично перемешиваются, чтобы отдельные массы воды стали неразличимы. Несмотря на перемешивание, остается достаточно большое число химических, тепловых, радиологических и биологических характеристик, которые позволяют различать отдельные типы вод и прослеживать пути их перемещения в океанах Земли.

2. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

В табл. 5.3, взятой из работы Гольдберга [8], но с добавлением данных о редкоземельных элементах, которые он опубликовал позднее [7], приведены средние содержания элементов в морской воде, время их пребывания в ней

Таблица 5.3

Элементарный состав морской воды

Элемент	Концентрация, мг/л	Основные формы нахождения	Время пребывания в среде, лет
H	108 000	H_2O	—
He	0,000005	He (г)	—
Li	0,17	Li^+	$2{,}0 \cdot 10^7$
Be	0,0000006	—	$1{,}5 \cdot 10^2$
B	4,6	$B(OH)_3$; $B(OH)_4^-$	—
C	28	HCO_3^-; H_2CO_3; CO_3^{2-}; органические соединения	—
N	0,5	NO_3^-; NO_2^-; NH_4^+; N_2 (г); органические соединения	—
O	857 000	H_2O; O_2 (г); SO_4^{2-} и другие анионы	—
F	1,3	F^-	—
Ne	0,0001	Ne (г)	—
Na	10 500	Na^+	$2{,}6 \cdot 10^8$
Mg	1 350	Mg^{2+}; $MgSO_4$	$4{,}5 \cdot 10^7$
Al	0,01	—	$1{,}0 \cdot 10^2$
Si	3	$Si(OH)_4$; $Si(OH)_3O^-$	$8{,}0 \cdot 10^3$
P	0,07	HPO_4^{2-}; $H_2PO_4^-$; PO_4^{3-}; H_3PO_4	—
S	885	SO_4^{2-}	—
Cl	19 000	Cl^-	—
Ar	0,6	Ar (г)	—
K	380	K^+	$1{,}1 \cdot 10^7$
Ca	400	Ca^{2+}; $CaSO_4$	$8{,}0 \cdot 10^6$
Sc	0,00004	—	$5{,}6 \cdot 10^3$
Ti	0,001	—	$1{,}6 \cdot 10^2$
V	0,002	$VO_2(OH)_3^{2-}$	$1{,}0 \cdot 10^4$
Cr	0,00005	—	$3{,}5 \cdot 10^2$
Mn	0,002	Mn^{2+}; $MnSO_4$	$1{,}4 \cdot 10^3$
Fe	0,01	$Fe(OH)_3$	$1{,}4 \cdot 10^2$
Co	0,0005	Co^{2+}; $CoSO_4$	$1{,}8 \cdot 10^4$
Ni	0,002	Ni^{2+}; $NiSO_4$	$1{,}8 \cdot 10^4$
Cu	0,003	Cu^{2+}; $CuSO_4$	$5{,}0 \cdot 10^4$
Zn	0,01	Zn^{2+}; $ZnSO_4$	$1{,}8 \cdot 10^5$
Ga	0,00003	—	$1{,}4 \cdot 10^3$
Ge	0,00007	$Ge(OH)_4$; $Ge(OH)_3O^-$	$7{,}0 \cdot 10^3$
As	0,003	$HAsO_4^{2-}$; $H_2AsO_4^-$; H_3AsO_4; H_3AsO_3	—
Se	0,004	SeO_4^{2-}	—
Br	65	Br^-	—
Kr	0,0003	Kr (г)	—
Rb	0,12	Rb^+	$2{,}7 \cdot 10^5$
Sr	8	Sr^{2+}; $SrSO_4$	$1{,}9 \cdot 10^7$
Y	0,0003	—	$7{,}5 \cdot 10^3$
Zr	—	—	—
Nb	0,00001	—	$3{,}0 \cdot 10^2$
Mo	0,01	MoO_4^{2-}	$5{,}0 \cdot 10^5$

Продолжение табл. 5.3

Элемент	Концентрация, мг/л	Основные формы нахождения	Время пребывания в среде, лет
Tc			
Ru			
Rh	—	—	—
Pd	—	—	—
Ag	0,00004	$AgCl_2^-$; $AgCl_3^{2-}$	$2{,}1 \cdot 10^6$
Cd	0,00011	Cd^{2+}; $CdSO_4$; $CdCl_n^{2-n}$; $Cd(OH)_n^{2-n}$	$5{,}0 \cdot 10^5$
In	$< 0{,}02$	—	—
Sn	0,0008	—	$1{,}0 \cdot 10^5$
Sb	0,0005	—	$3{,}5 \cdot 10^5$
Te	—	—	—
I	0,06	IO_3^-; I^-	—
Xe	0,0001	Xe (г)	—
Cs	0,0005	Cs^+	$4{,}0 \cdot 10^4$
Ba	0,03	Ba^{2+}; $BaSO_4$	$8{,}4 \cdot 10^4$
La	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	—	$4{,}4 \cdot 10^2$
Ce	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	$8{,}0 \cdot 10^1$
Pr	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	—	$3{,}2 \cdot 10^2$
Nd	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	$2{,}7 \cdot 10^2$
Pm	—	—	—
Sm	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	—	$1{,}8 \cdot 10^2$
Eu	$4{,}6 \cdot 10^{-7}$	—	$3{,}0 \cdot 10^2$
Gd	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	—	$2{,}6 \cdot 10^2$
Tb	—	—	—
Dy	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	—	$4{,}6 \cdot 10^2$
Ho	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$	—	$5{,}3 \cdot 10^2$
Er	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	—	$6{,}9 \cdot 10^2$
Tm	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$	—	$1{,}8 \cdot 10^3$
Yb	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	—	$5{,}3 \cdot 10^2$
Lu	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$	—	$4{,}5 \cdot 10^2$
Hf	—	—	—
Ta	—	—	—
W	0,0001	WO_4^{2-}	$1{,}0 \cdot 10^3$
Re	—	—	—
Os	—	—	—
Ir	—	—	—
Pt	—	—	—
Au	0,000004	$AuCl_2^-$	$5{,}6 \cdot 10^5$
Hg	0,00003	$HgCl_3^-$; $HgCl_4^{2-}$	$4{,}2 \cdot 10^4$
Tl	$< 0{,}00001$	Tl^+	—
Pb	0,00003	Pb^{2+}; $PbSO_4$; $PbCl_n^{2-n}$; $Pb(OH)_n^{2-n}$	$2{,}0 \cdot 10^3$
Bi	0,00002	—	$4{,}5 \cdot 10^5$
Po	—	—	—
At	—	—	—
Rn	$0{,}6 \cdot 10^{-15}$	Rn (г)	—
Fr	—	—	—
Ra	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	Ra^{2+}; $RaSO_4$	—
Ac	—	—	—
Th	0,00005	—	$3{,}5 \cdot 10^2$
Pa	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	—	—
U	0,003	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	$5{,}0 \cdot 10^5$

и основные формы нахождения. (Для сравнения с распространением элементов во Вселенной и в земной коре см. табл. А.17.) Эта таблица содержит все необходимые данные для оценки элементарного состава моря. Вопрос о формах нахождения отдельных элементов в морской воде затронут в гл. 6 при рассмотрении химического равновесия. Содержание любого индивидуального элемента в морской воде, особенно если он вовлекается в геологические или биологические процессы, часто изменяется довольно сложным образом как во времени, так и в пространстве (горизонтальном и вертикальном направлениях). Этим изменениям посвящены капитальные монографии. Некоторые

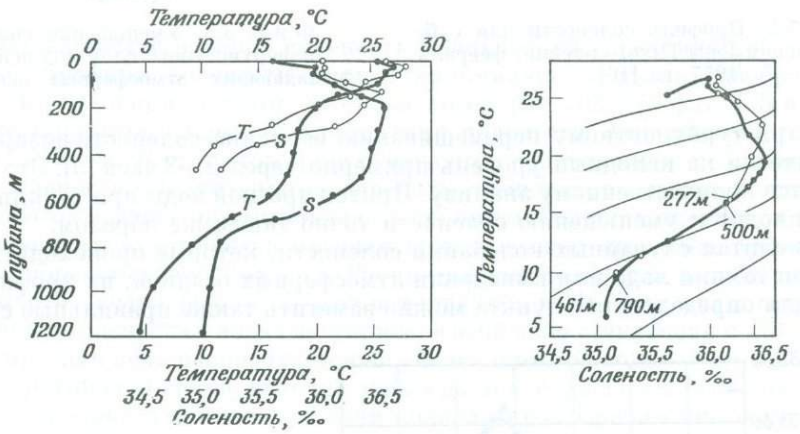
наиболее важные примеры будут рассмотрены в гл. 6, но если бы мы пытались здесь рассказать все об этих изменениях, то едва ли выполнили бы поставленную перед нами задачу. Поэтому, вместо того чтобы посвятить остальную часть этой главы рассмотрению данного узкого вопроса, обсудим здесь более важные особенности распределения солености вод в океанах Земли.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕНОСТИ В МОРЯХ

Распределение солености в морях в наиболее общем аспекте имеет определенное сходство с распределением температуры. На поверхности моря оба указанных свойства испытывают сезонные и суточные колебания, изменяются под влиянием морских течений и смещения вод, имеют тенденцию сильно колебаться вблизи поверхности и становиться более постоянными с увеличением глубины. С первого взгляда может показаться, что изменения солености менее значительны, чем колебания температуры, но если вспомнить, что температуру следует выражать в абсолютной температурной шкале (градусах Кельвина), то выясняется, что наблюдаемые в океанах изменения величин обоих свойств, выраженные в процентах, сопоставимы.

При изучении подповерхностных морских вод весьма полезными для идентификации водных масс оказываются кривые зависимости температуры от солености — так называемые *TS*-кривые (фиг.5.1). Краткий обзор таких диаграмм можно найти в [14].

Распределение солености в море по вертикали в определенное время и в определенном месте можно представить в виде *профиля солености* аналогично *профилю температуры* (фиг. I.3 во введении). Профиль солености, подобно

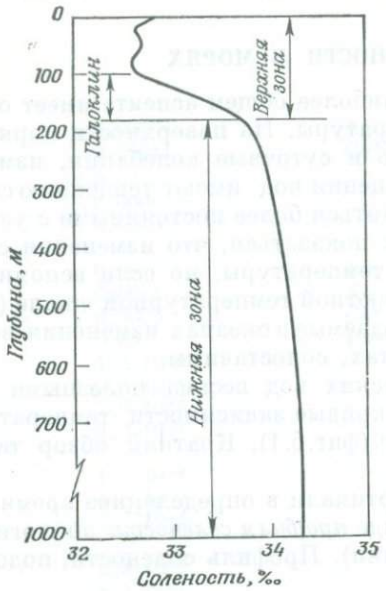


Ф и г. 5.1. *TS*-диаграмма [14].

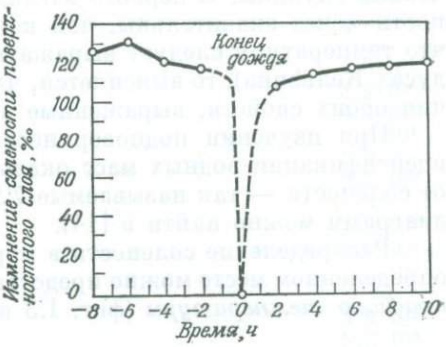
Слева — кривые зависимости температуры и солености от глубины для района Индийского океана на траверзе залива Онслоу. Справа — те же данные, построенные в координатах *TS*-диаграммы.

температурному профилю, обнаруживает тенденцию к флуктуациям в поверхностном слое, затем происходит заметное и закономерное изменение солености в интервале глубин, который иногда называют «галоклином», и, наконец, очень медленное изменение в глубинных водах (фиг. 5.2). Изображенный на фиг. 5.2 профиль солености не «типичен». Характерные особенности профилей солености зависят от того, в каком месте и в какое время года проводились исследования, и рассматриваемый профиль характерен для субарктической зоны Тихого океана в зимнее время года. В этом районе количество атмосферных осадков преобладает над испарением, что приводит к уменьшению солености поверхностного слоя. Нижняя граница галоклина является одновременно нижней границей опускания пресной воды [6]. Непо-

средственное влияние атмосферных осадков на величину солености приповерхностных морских вод показано на фиг. 5.3, где изменение солености выражено в виде относительного отклонения (1/100‰) ее значений от значения в конце дождя (время = 0,1/100‰ = $\frac{1}{10}$0). После окончания дождя



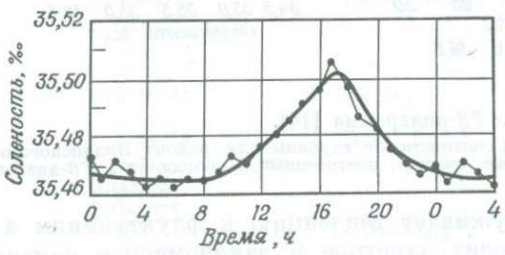
Ф и г. 5.2. Профиль солености для субарктической зоны Тихого океана, февраль 1957 г. [16].



Ф и г. 5.3. Уменьшение солености поверхностного слоя под действием выпадающих атмосферных осадков [5].

благодаря турбулентному перемешиванию величина солености возвращается практически на исходный уровень примерно через 2—3 часа [5]. Это явление поддается количественному анализу. Приток пресной воды при таянии айсбергов приводит к уменьшению солености точно таким же образом.

Не считая случайных колебаний солености, которые происходят, например, при таянии льда или выпадении атмосферных осадков, на профиле солености для определенного пункта можно заметить также правильные суточные

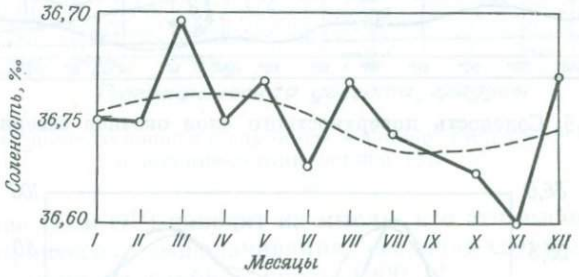


Ф и г. 5.4. Суточные колебания солености.

и сезонные изменения. На фиг. 5.4 показано изменение солености приповерхностных вод, наблюдавшееся на станции в Атлантическом океане в течение 24 часов. После восхода солнца соленость начинает возрастать в связи с усиленным испарением воды, в конце дня она достигает максимального значения и с наступлением темноты быстро снижается [5]. На фиг. 5.5 показаны сезонные изменения солености в одной и той же точке Северного Атлантического океана. Сезонные изменения солености приповерхностных вод зависят от преобладания одного из двух процессов — испарения и выпадения атмосферных

осадков. В частности, в рассматриваемом районе колебания солености хорошо сопоставимы с годовыми колебаниями интенсивности испарения, но часто встречаются и значительно более сложные зависимости.

Наиболее эффектная особенность глобального изменения солености приповерхностных морских вод — существование минимума около экватора и двух максимумов вблизи 20° с. ш. и 20° ю. ш. (фиг. 5.6 и 5.7). Высокие температуры и сильные пассаты тропических областей обусловливают высокую скорость испарения воды с поверхности моря и соответствующий рост солености приповерхностного слоя. По мере удаления к северу и югу соленость уменьшается, поскольку атмосферные осадки преобладают над испарением. Появление минимума солености в экваториальной зоне вызвано более значительными атмосферными осадками и меньшей скоростью ветров.

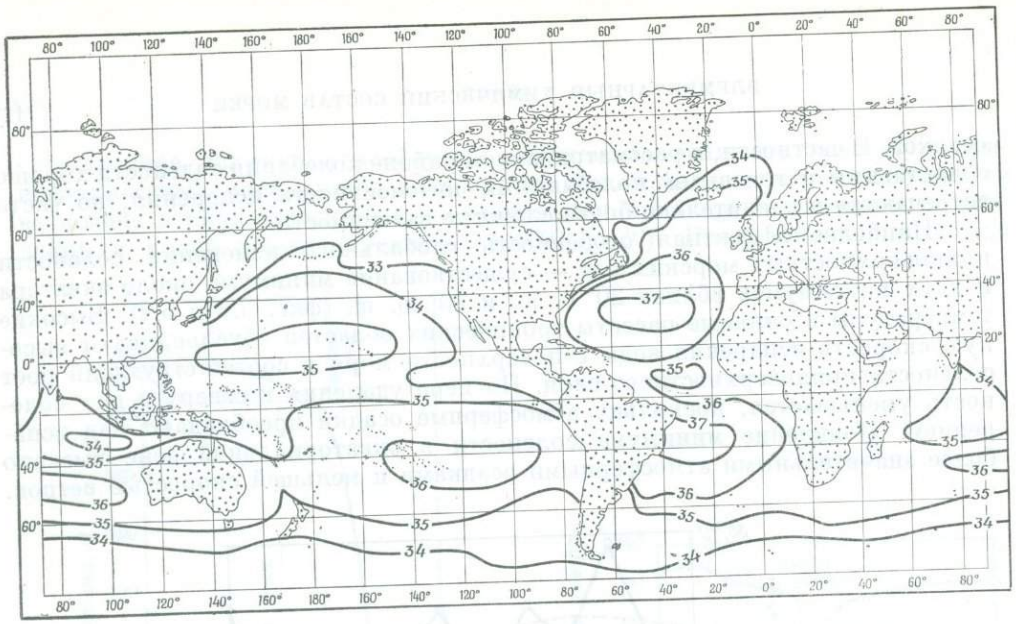


Ф и г. 5.5. Сезонные колебания солености [14].

В большинстве океанов соленость уменьшается с глубиной, т. е. вертикальный профиль солености скорее напоминает профиль, изображенный на фиг. 1.3 введения, чем тот, что показан на фиг. 5.2. На фиг. 5.8 представлен вертикальный разрез распределения солености Атлантического океана вблизи 23° ю. ш. В открытом море отмечаются сравнительно небольшие колебания солености. Значительные перепады температуры и солености иногда наблюдаются в зонах, примыкающих к границам больших океанских течений. Поступающая с континентов пресная вода вызывает снижение уровня солености прибрежных морских вод. Распределение солености в субарктической зоне Тихого океана (фиг. 5.2) рассматривалось в [16] как аналогичное распределению солености в водах эстуариев: в этой зоне стекающая с континентов легкая пресная вода располагается над более плотной соленой морской водой. Прямо противоположное явление наблюдается с внешней стороны Гибралтарского пролива, где более тяжелая соленая вода Средиземного моря переливается через пролив и по континентальному склону стекает вниз *под* менее соленую воду Атлантического океана (фиг. 5.9).

Иногда под влиянием особых условий возникают необычные значения солености. Одна из наиболее ярких аномалий такого рода, обнаруженная недавно [11, 15], заключается в существовании очень горячих (45° С) и очень соленых ($43^0/_{00}$ S и более) вод в придонной части Красного моря [1]. Результаты химических анализов этих вод [1] также необычны: отношение содержаний компонентов к величине хлоридности проб составляет 0,5980 для Na, 0,0139 для K, 0,0303 для Ca, 0,0052 для Mg, 0,0048 для SO_4^{2-} и 0,00079 для Br^-, что сильно отличается от соответствующих значений для морской воды (табл. 5.2).

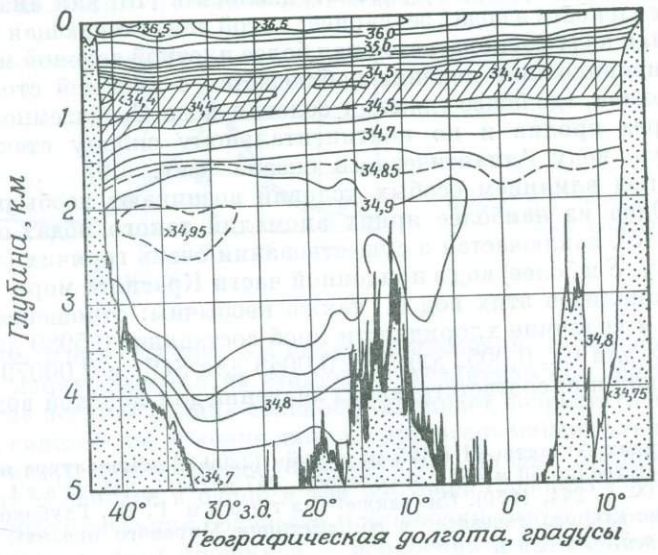
[1] Во впадинах Атлантис-II (2175 м) и Чейн (2200 м) температура придонной воды достигает соответственно 56 и 45° С и соленость 257 и $256^0/_{00}$ (M. Hartmann, Geol. Rundschau, 60, № 1, 244, 1970). См. также: Батурин Г. Н., Глубоководные рудные осадки гидротермального генезиса, в сб. «История Мирового океана», изд. «Наука», 1971.— *Прим. ред.*



Ф и г. 5.6. Соленость поверхностного слоя океанов северным летом.



Ф и г. 5.7. Величина солености поверхностного слоя, усредненная по всем океанам, как функция географической широты [14].



Ф и г. 5.8. Распределение солености в вертикальном разрезе Атлантического океана вблизи 23° ю. ш. [5].

Относительные концентрации Na^+ и Ca^{2+} особенно заметно повышены, так что обычное понятие солености неприменимо к этим водам. Однако их химический состав очень близок к составу вод нефтяных месторождений и рассолов артезианских бассейнов суши, вскрытых при бурении глубоких скважин [12, 3], что позволяет предполагать реликтовую природу этих вод (состав природных соляных рассолов см. в табл. А.23 приложения). Исследования



Фиг. 5.9. Изменение солености с глубиной в районе Гибралтарского пролива в весенне-летний период [5].

изотопного состава (D и O^{18}) наводят на мысль, что эти высокосоленые воды возникли при процессах выщелачивания осадочных пород, залегающих вблизи Красного моря на глубине около 1000 м[1].

4. ВЫВОДЫ

Хотя общая концентрация электролитов в морской воде различна, относительные количества основных ионных компонентов во всех океанах мира примерно одинаковы; это означает, что океаны, подобно атмосфере, хорошо перемешиваются.

В морской воде присутствуют все известные в природе химические элементы — от водорода, концентрация которого наибольшая ($1{,}08 \cdot 10^5$ мг/л), до радона ($6 \cdot 10^{-16}$ мг/л).

Общая концентрация солей в морской воде, или величина солености, обнаруживает наиболее значительные колебания вблизи поверхности, на границах океанских течений и в прибрежных зонах. Величина солености поверхностного слоя зависит от баланса между процессом испарения и количеством выпадающих атмосферных осадков и, как следствие, обнаруживает суточные и сезонные колебания, изменяясь в зависимости от характерных особенностей географического местоположения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brewer P. G., Riley J. P., Culkin F., Nature, **206**, 1345, 1965; Deep-Sea Res., **12**, 497, 1965.
2. Carritt D. E., Carpenter J. H., Conf. on Phys. Chem. Properties. of Sea Water, Easton, Maryland, 1958, Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council, Publ., № 600, 1959.
3. Craig H., Science, **154**, 1544, 1966.

[1] Имеются и другие взгляды на происхождение термальных вод Красного моря; в местах их распространения донные осадки содержат аномально высокие концентрации тяжелых металлов. Обзор существующих взглядов на генезис термальных вод Красного моря дает Хартман (M. Hartmann, Geol. Rundschau, **60**, № 1, 244, 1970).— *Прим. ред.*

4. Culkin R., The Major Constituents of Sea Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, Chap. 4, 1961.
5. Defant A., Physical Oceanography, Pergamon, New York, **1**, Chap. 4, 1961.
6. Dittmar W., in Murray J., ed., The Voyage of the H.M.S. Challenger, H. M. Stationery Office, London, **1**, 1884.
7. Goldberg E., Minor Elements in Sea Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, Chap. 5, 1965.
8. Goldberg E., The Oceans as a Chemical System, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, Chap. 1, 1963.
9. Marcet A., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **109**, 161, 1819.
10. Maury M. F., The Physical Geography of the Sea, Sampson, Low, Son & Co., London, 1855.
11. Miller A. R., Nature, **203**, 590, 1964.
12. Neumann A. C., Chave K. E., Nature, **206**, 1346, 1965.
13. Sverdrup H. U., Oceanography for Meteorologists, Allen G. &. Unwin, Ltd., London, 1945.
14. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., Chap. 4, 1942.
15. Swallow J. C., Crease J., Nature, **205**, 165, 1965.
16. Tully J. P., Barber F. G., An Estuarine Model of the Sub-Arctic Pacific Ocean, in Sears M., ed., Oceanography, Am., Assoc. Advan. Sci., Publ. № 67, Washington, D.C., 1961.

ГЛАВА 6

Химическое равновесие в морях

1. ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ, НАХОДЯЩИХСЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Вопрос о формах химических соединений, находящихся в морской воде, имеет даже большее значение, чем изучение ее элементарного химического состава. Гаррелс и Томпсон [22] приводят таблицу, в которой рассматриваются формы нахождения основных компонентов в морской воде, имеющей хлоридность 19‰ и pH, равное 8, при 25° С и 1 атм (табл. 6.1). Если натрий,

Таблица 6.1

Химические формы некоторых основных компонентов морской воды [22]

Ион	Моляльность	Свободный ион, %	С сульфатом, %	С бикарбонатом, %	С карбонатом, %	
Ca^{2+}	0,0104	91	8	1	0,2	
Mg^{2+}	0,0540	87	11	1	0,3	
Na^{+}	0,4752	99	1,2	0,01	—	
K^{+}	0,0100	99	1	—	—	
			С Ca, %	С Mg, %	С Na, %	С K, %
SO_4^{2-}	0,0284	54	3	21,5	21	0,5
HCO_3^{-}	0,00238	69	4	19	8	—
CO_3^{2-}	0,000269	9	7	67	17	—

калий и даже кальций присутствуют в форме простых гидратированных ионов, то значительная часть магния и негалоидных анионов образует более сложные по составу комплексы. В концентрированных рассолах значительная часть натрия и калия также может образовать комплексные частицы (табл. А.23). Рассмотрение третьей колонки табл. 5.3 приводит к такому же заключению, а именно что элементы, присутствующие в морской воде в форме простых ионов, встречаются гораздо реже, чем комплексные частицы. Сложные формы встречаются в морской воде в нескольких видах, и поскольку в литературе, посвященной этому вопросу, существует некоторая терминологическая небрежность, здесь, по-видимому, уместно сказать несколько слов с тем, чтобы выяснить, каковы же различия в характере этих нескольких типов частиц.

Если при добавлении в воду сильного электролита, например NaCl, образуются самостоятельные ионы, то, не считая процесса гидратации, происходят сравнительно небольшие химические изменения. Такие ионы передвигаются в окружающей среде более или менее независимо один от другого. Если же в воду добавить ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-}, то они сразу же соединяются и образуют выпадающее в осадок твердое вещество стехиометрического состава:

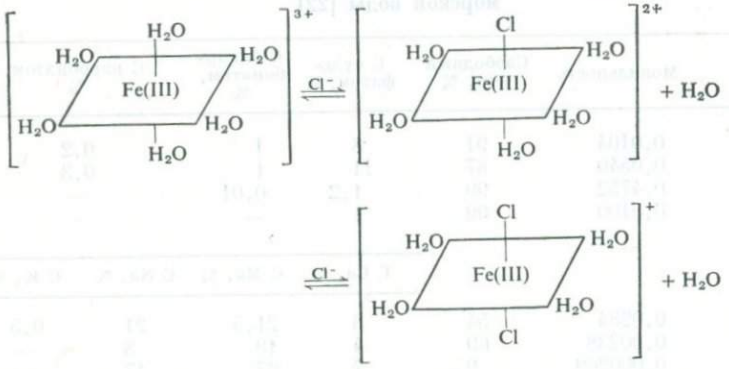
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\,(\text{тв}), \qquad K = 1/[Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}] = 1/K_{\text{пр}}. \qquad (6.1)$$

Отметим, между прочим, что $K_{\text{пр}}$ представляет собой константу, называемую произведением растворимости $CaCO_3$. Если в воду попадают ионы слабого

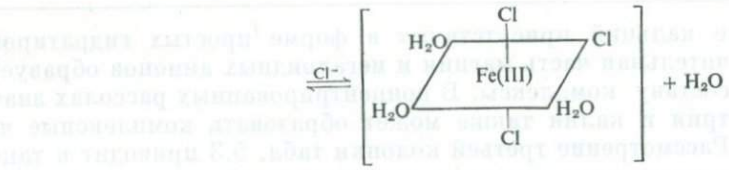
электролита, они соединяются только частично:

$$Mg^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows MgSO_4, \qquad K = [MgSO_4]/[Mg^{2+}]\,[SO_4^{2-}]. \tag{6.2}$$

Вполне понятно, что если в настоящей книге мы говорим о морской воде как о растворе NaCl и $MgSO_4$, то поступаем так лишь ради простоты изложения и не считаем, что такие частицы действительно существуют в растворе. В определенном смысле $MgSO_4$ является «комплексным ионом», хотя он и не имеет заряда. Однако при описании явления комплексообразования предпочтительнее катион Fe^{3+}, а не катион Mg^{2+}. Ион трехвалентного железа имеет координационное число, равное шести, иначе говоря, он может связать шесть лигандных частиц. Например, если лигандами являются молекулы воды, то образуется комплексный ион $Fe(OH)_6^{3+}$. Так как связи $Fe\text{-}H_2O$ отличаются значительной ковалентностью, то, вероятно, было бы слишком большим упрощением рассматривать эти молекулы H_2O как обычные гидратационные молекулы воды. Лиганды одного типа могут полностью или частично замещаться лигандами другого типа. Поэтому, если мы добавим к раствору, содержащему ион железа, ионы хлора, это приведет к образованию ряда комплексных ионов:



(6.3)



$$\rightleftarrows Fe(H_2O)_2Cl_4^- + H_2O$$

$$\rightleftarrows Fe(H_2O)Cl_5^{2-} + H_2O$$

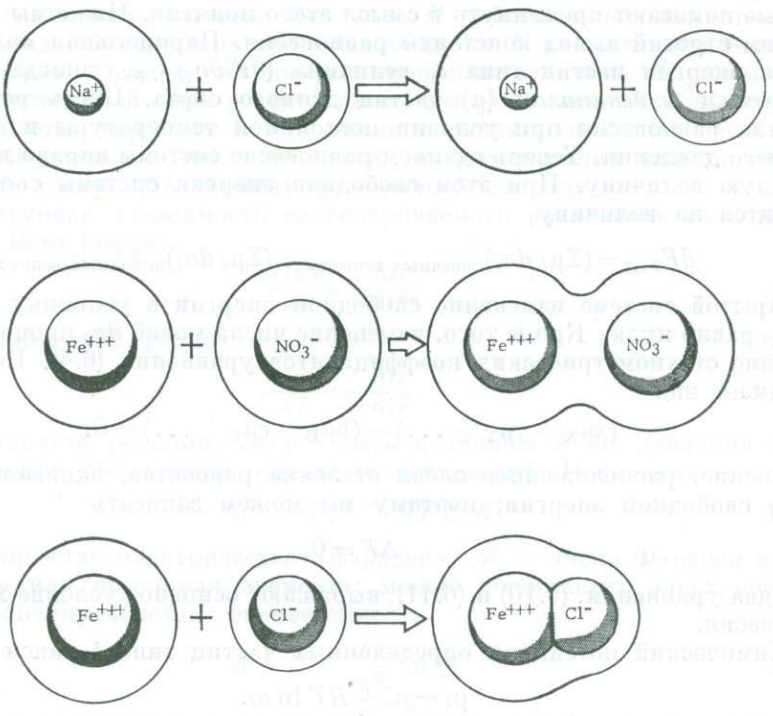
$$\rightleftarrows FeCl_6^{3-} + H_2O$$

Кроме того, существуют ионы со смешанным составом лигандов, типа $Fe(H_2O)_4ClBr^+$. Анионные комплексы железа (III) неустойчивы и существуют только в концентрированных водных растворах HCl. Другие виды комплексов бывают очень прочными и могут существовать даже в сильно разбавленных растворах. К таким комплексам относятся, например, $Fe(CN_6)^{3-}$ и $AuCl_2^-$. Золото в морской воде находится, вероятно, в виде последнего соединения.

Комплексные ионы — частицы вполне определенного состава, которые могут быть выделены и идентифицированы. Такие ионы могут иметь характерную окраску: Fe^{3+} бесцветен, но его хлоридный комплекс окрашен в желтый цвет; Cu^{2+} имеет бледно-голубую окраску, однако $Cu(NH_3)_4^{2+}$ окрашен в ярко-синий цвет. При взаимодействии частиц возможно образование и менее постоянных форм, и с ними часто приходится иметь дело в морской

химии. К этому типу образований относятся ионные пары. Частицы, составляющие ионную пару, под действием электростатических сил притягиваются одна к другой и стремятся задержаться на близком расстоянии. Но, взаимодействуя между собой, они тем не менее не соединяются. Провести четкую границу между настоящими комплексными ионами и чисто ионными парами практически нельзя. Существует следующий критерий, позволяющий различать эти два типа образований: в ионной паре гидратационные атмосферы обоих ионов остаются неизменными, хотя они отчасти и перекрываются (фиг. 6.1); в комплексных же ионах разделенные гидратационные оболочки реагирующих частиц сливаются и образуют единую гидратационную оболочку для всей частицы (фиг. 6.1). В первом случае изменение объема очень мало́, в последнем случае значительно. Следовательно, образование ионных пар не должно зависеть от давления, в то время как на процессе образования комплексных ионов изменение давления будет сказываться. Поэтому при образовании ионных пар состава $FeNO_3^{2+}$ наблюдается слабая зависимость от величины приложенного внешнего давления, тогда как образование комплексного иона $FeCl^{2+}$ обнаруживает сильную зависимость от этого параметра [29]. Равновесие (6.2), как мы увидим, также сильно зависит от давления, и поэтому при описании $MgSO_4$ мы вполне оправданно можем считать это образование комплексным «ионом», а не ионной парой.

Наиболее важными лигандами, входящими в состав морской воды, являются H_2O, OH^- и Cl^-, а из второстепенных компонентов — сульфат и карбонат [39]. Кислые многоосновные анионы, такие, как HCO_3^-, $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}, как правило, не входят в состав комплексных ионов.



Ф и г. 6.1. Образование ионной пары и комплексного иона.
1 — сильный электролит; *2* — образование ионной пары; *3* — образование комплексного иона ($Fe(H_2O)_6^{3+} + Cl^- \rightleftarrows Fe(H_2O)_5Cl^{2} + H_2O$).

2. ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим некоторую общую химическую реакцию

$$\underset{\text{исходные вещества}}{\mathrm{bB}+\mathrm{cC}+\ldots} \underset{R_r}{\overset{R_f}{\rightleftarrows}} \underset{\text{образующиеся соединения}}{\mathrm{xX}+\mathrm{yY}+\ldots}. \tag{6.4}$$

Скорость прямой реакции R_f пропорциональна концентрации исходных реагирующих веществ, т. е.

$$R_f = k_f\,[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}[\mathrm{C}]^{\mathrm{c}} \text{ и т. д.}, \tag{6.5}$$

где k_f — константа скорости прямой реакции, а заключенные в квадратные скобки величины равны концентрациям частиц соответствующего типа. Подобным же образом определяется скорость обратной реакции:

$$R_r = k_r\,[\mathrm{X}]^{\mathrm{x}}[\mathrm{Y}]^{\mathrm{y}} \text{ и т. д.} \tag{6.6}$$

Установившееся статическое равновесие достигается тогда, когда скорости прямой и обратной реакций выравниваются:

$$R_f = R_r, \tag{6.7}$$

откуда следует, что

$$\frac{[\mathrm{X}]^{\mathrm{x}}[\mathrm{Y}]^{\mathrm{y}} \text{ и т. д.}}{[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}[\mathrm{C}]^{\mathrm{c}} \text{ и т. д.}} = \frac{k_f}{k_r} = K, \tag{6.8}$$

где величина K называется *константой равновесия*.

В предыдущем параграфе происхождение понятия о константе равновесия не рассматривалось, но в нем было дано качественное описание явлений, которые помогают проникнуть в смысл этого понятия. Ниже мы кратко рассмотрим строгий вывод константы равновесия. Парциальная молярная свободная энергия частиц типа i, величина $(\partial F/\partial n_i)_{T,\,P}$, иногда называется *химическим потенциалом* (μ) частиц данного сорта. Пусть реакция (6.4) достигла равновесия при условии постоянной температуры и постоянного внешнего давления. Теперь сдвинем равновесие системы вправо на бесконечно малую величину. При этом свободная энергия системы соответственно изменится на величину

$$dF_{T,P} = (\Sigma\mu_i\,dn_i)_{\text{конечных веществ}} - (\Sigma\mu_i\,dn_i)_{\text{исходных веществ.}} \tag{6.9}$$

В закрытой системе изменение свободной энергии в условиях равновесия $dF_{T,\,P}$ равно нулю. Кроме того, изменение числа молей dn_i пропорционально величине стехиометрических коэффициентов уравнения (6.4). Поэтому (6.9) принимает вид

$$(\mathrm{x}\mu_{\mathrm{X}} + \mathrm{y}\mu_{\mathrm{Y}} + \ldots) - (\mathrm{b}\mu_{\mathrm{B}} + \mathrm{c}\mu_{\mathrm{C}} + \ldots) = 0. \tag{6.10}$$

Выражение, расположенное слева от знака равенства, эквивалентно изменению свободной энергии; поэтому мы можем записать

$$\Delta F = 0, \tag{6.11}$$

и эти два уравнения, (6.10) и (6.11), выражают основное условие химического равновесия.

Химический потенциал определенных частиц типа i равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i, \tag{6.12}$$

где μ_i° — химический потенциал этих же частиц в выбранном стандартном состоянии, для которого активность равна единице, а величина a_i — активность частиц i в данной системе при рассматриваемых условиях. Подстанов-

ка (6.12) в уравнение (6.10) дает

$$x(\mu_X^\circ + RT\ln a_X) + y(\mu_Y^\circ + RT\ln a_Y + \ldots) - \\ - b(\mu_B^\circ + RT\ln a_B) - c(\mu_C^\circ + RT\ln a_C) - \ldots = 0 \qquad (6.13)$$

и

$$RT\ln\frac{a_X^x \cdot a_Y^y \cdot \ldots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \ldots} = (b\mu_B^\circ + c\mu_C^\circ + \ldots) - (x\mu_X^\circ + y\mu_Y^\circ + \ldots) = -\Delta F^\circ. \qquad (6.14)$$

При постоянной температуре правая часть равенства (6.14) и произведение RT — константы, отсюда

$$\frac{a_X^x \cdot a_Y^y \cdot \ldots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \ldots} \equiv \text{const} \equiv K^\circ, \qquad (6.15)$$

где K° — *термодинамическая константа равновесия*. Величина K° выражается через активности компонентов, практически же проще иметь дело с концентрациями. Практическая константа равновесия K связана с термодинамической константой равновесия следующим уравнением:

$$K^\circ = \frac{a_X^x \cdot a_Y^y \cdot \ldots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \ldots} = \frac{\gamma_X^x \cdot \gamma_Y^y \cdot \ldots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \cdot \ldots} \cdot \frac{[X]^x \cdot [Y]^y \ldots}{[B]^b \cdot [C]^c \ldots} = \\ = \frac{\gamma_X^x \cdot \gamma_Y^y \cdot \ldots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \cdot \ldots} \cdot K. \qquad (6.16)$$

Здесь величины γ — коэффициенты активности, и отсюда получаем, что

$$\lim_{c \to 0} K = K^\circ, \qquad (6.17)$$

где c — концентрация раствора. Величина K° действительно является константой при заданных температуре и давлении, но K не постоянна и зависит от концентрации. Однако для многих процессов величина K оказывается достаточно постоянной. При расчете константы равновесия K концентрация газов выражается через их парциальные давления (или при расчете K° активности выражаются через летучести), а концентрация воды в водных растворах и твердой фазе принимается равной единице.

Температурная зависимость рассматриваемого равновесия выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad (6.18)$$

или в приближенной форме

$$\frac{d\ln K}{dT} \approx \frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (6.19)$$

где ΔH — теплота реакции. Зависимость величины K от давления будет рассмотрена при обсуждении отдельных равновесий. Поскольку

$$-\Delta F = nE\mathcal{F} = RT\ln K, \qquad (6.20)$$

где n — количество электричества в фарадеях, $\mathcal{F}$ — число Фарадея и E — э. д. с. цепи или потенциал элемента; можно сопоставить электрическую работу и величину констант равновесия:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln Q, \qquad (6.21)$$

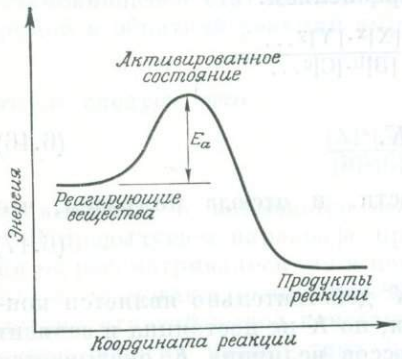
где Q — частное от деления произведения активностей образующихся веществ на произведение активностей веществ, вступающих в реакцию, которое обычно употребляют как синоним величины K° и часто используют вместо константы K.

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Знак величины ΔF (или ΔF°) может служить критерием того, пойдет химическая реакция в данном направлении или нет. Если ΔF меньше нуля, то $K > 1$ и реакция должна проходить слева направо. Если же $\Delta F > 0$, то равновесное состояние системы в уравнении реакции лежит левее знака равенства, и реакция пойдет в обратном направлении. Знак ΔF говорит о том, в какую сторону *должна* бы пойти реакция с точки зрения термодинамики. Однако термодинамика не может ответить, *сможет* пойти реакция или нет. Рассмотрим хорошо известную реакцию

$$H_2\,(\text{газ}) + \frac{1}{2}\,O_2\,(\text{газ}) \rightarrow H_2O\,(\text{газ}), \qquad (6.22)$$

которая при 25° С имеет величину свободной энергии —54,507 ккал/моль, хотя смесь газов H_2 и O_2 может существовать неограниченно долгое время. Это обусловлено тем, что *скорость* реакции в данном случае бесконечно мала. Однако если через смесь газов пропустить электрический разряд, то реакция происходит практически мгновенно, сопровождаясь сильным взрывом. Скорость химической реакции, как видно из уравнения (3.4), при очень большом значении энергии активации Аррениуса E_a может быть мала, хотя значение ΔF велико и отрицательно. Следовательно, E_a соответствует некоторому энергетическому барьеру (фиг. 6.2), который необходимо преодолеть в ходе реакции (более подробно этот вопрос обсуждается в работе [23]).



Фиг. 6.2. Энергия активации.

Большинство обычных ионных равновесий в водных растворах устанавливается очень быстро; их скорости часто определяются интенсивностью процессов диффузии и перемешивания. Вероятно, можно с достаточной уверенностью предположить, что большинство равновесий, с которыми имеет дело морская химия, является достаточно быстрыми и, например, такие модели равновесий в морской воде, которые рассматривал Силлен [54], основаны на этом важном допущении. Но очевидно, что существуют и более медленные процессы, примерами которых служат выпадение осадка $CaCO_3$ и образование марганцевых конкреций. Любое химическое исследование системы проходит через три отдельные фазы:

определение состава и количественный анализ компонентов системы;
выяснение природы химического равновесия;
исследование кинетики и механизма химических процессов.

В прошлом химическая океанография в основном имела дело с количественным изучением элементарного состава морской воды. Современные химики, занимающиеся проблемами моря, осознали важность определения форм, в которых встречаются изучаемые элементы и от которых зависят химические равновесия. В сущности о кинетике химических реакций в морской среде пока ничего не известно, но можно надеяться, что исследования в этом направлении будут играть важную роль в экспериментальной морской химии будущего.

4. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ И РАВНОВЕСИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

В этом разделе дается поэлементное описание наиболее важных составных частей морской воды, форм их нахождения и равновесий, в которых они участвуют. Кроме того, здесь приводятся более подробные сведения об их концентрациях в морской воде. Свойства газообразных веществ и соответствующие равновесия рассматриваются в следующей

главе. Учение о химическом равновесии сделало большой шаг вперед, после того как в работах Бьеррума, Шварценбаха и Силлена [7], а также Силлена и Мартелла [55] был обобщен материал об устойчивости комплексных соединений. Константы устойчивости, приведенные в табл. А.13 приложения, взяты из этих источников.

Ион водорода. В океанах две трети всех атомов составляют атомы водорода. Ясно, что водород является основным компонентом морской воды. В то же время концентрация водородных ионов, или протонов H^+, в морской воде очень мала и составляет 10^{-7}—10^{-8} M; но, несмотря на столь незначительное содержание, не будет преувеличением, если мы скажем, что H^+ — один из наиболее важных ионов, присутствующих в морской воде. Это обусловлено двумя причинами. Протон участвует во многих равновесиях, включая большинство окислительно-восстановительных реакций. Он определяет поведение таких анионов слабых кислот, как SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-}, SiO_4^{4-} и BO_3^{3-}:

$$\begin{aligned} H^+ + A^{n-} &\rightleftarrows HA^{(n-1)-}; \\ H^+ + HA^{(n-1)-} &\rightleftarrows H_2A^{(n-2)-} \text{ и т. д.} \end{aligned} \qquad (6.23)$$

и гидролиз катионов металлов

$$\begin{aligned} M^{n+} + H_2O &\rightleftarrows MOH^{(n-1)+} + H^+; \\ MOH^{(n-1)+} + H_2O &\rightleftarrows M(OH)_2^{(n-2)+} + H^+ \text{ и т. д.} \end{aligned} \qquad (6.24)$$

Гидролиз особенно значителен в том случае, если катионы имеют степень окисления >2 [53]. Кроме того, ион водорода играет важную роль во многих биологических процессах, так как процессы жизнедеятельности очень чувствительны к величине pH и во многом определяются ею.

Такая чувствительность жизненных процессов к концентрации ионов водорода говорит о том, что необходимым условием для возникновения и развития жизни в морях должно было быть упорядочение изменений величины pH в окружающей среде. Морская вода является буферным раствором, т. е. она представляет собой систему, содержащую соли слабых кислот (кислот с невысокой степенью диссоциации). Анионы солей этих кислот, присоединяя протоны, регулируют таким образом кислотность системы и уменьшают колебания величины pH, происходящие при возрастании концентрации ионов H^+ или OH^-. Большинство физиологических жидкостей, включая кровь и молоко, также являются буферными растворами, и любые жидкости, вводимые в живой организм при инъекциях, должны быть или нейтральными, или буферированными.

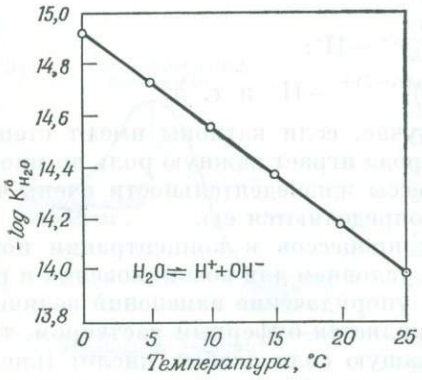
Подобно другим катионам, «свободные» протоны гидратируются в воде, образуя соединение $H(H_2O)_n^+$, и, хотя обычно применяют запись H^+ или H_3O^+ (ион гидроксония), существующие в настоящее время данные убедительно доказывают, что основная гидратная форма протона — соединение $H_9O_4^+$, поскольку частицы этого вида присутствуют в наибольшем количестве (фиг. 3.15).

Константа равновесия реакции диссоциации воды

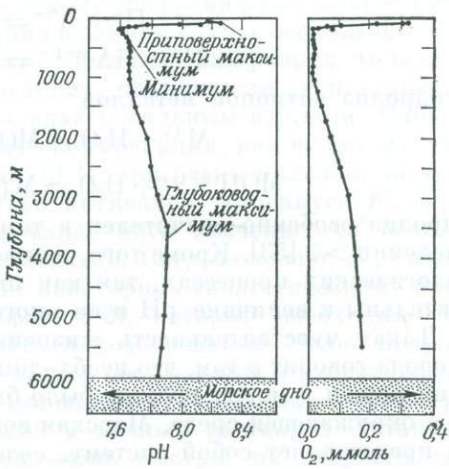
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-, \qquad K_w = [H^+]\,[OH^-], \qquad (6.25)$$

уменьшается с понижением температуры (фиг. 6.3), и поэтому при низких температурах концентрация H^+ становится меньше. Существовавшие ранее предположения об увеличении диссоциации воды с ростом давления [42, 41, 8, 16] были экспериментально подтверждены Хаманом [24], который обнаружил, что при 25° С и 1000 атм константа диссоциации воды оказывается в 2,14 раза больше, чем при 1 атм. Впоследствии Хаман с сотрудниками показали [25], что при очень высоких давлениях (свыше 100 000 атм) чистая вода имеет высокую электропроводность. Этот факт они теоретически обосновывают тем, что при указанных давлениях константа диссоциации воды увеличивается по сравнению с ее значением при 1 атм в 10^{12} раз.

В литературе по океанографии приведено большое количество данных измерения величины pH как в отобранных пробах, так и на месте (где ее значение зависит от температуры и давления). Эти исследования проводились главным образом в связи с изучением равновесия CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} в морской воде. К этой теме мы вернемся ниже. Поскольку большинство таких равновесий имеет сложную природу, изучение концентрации водородных ионов в тех пределах, которые допускают буферные свойства морской воды, часто обнаруживает много интересных особенностей. Однако прежде следует обсудить важный вопрос о том, что же, вообще говоря, регулирует величину pH океанов. Силлен [53], не отвергая значения буферирующего действия систем CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} и H_3BO_3 — H_4SiO_4, рассматривает эту проблему следующим образом: если бы океаны образовались вследствие



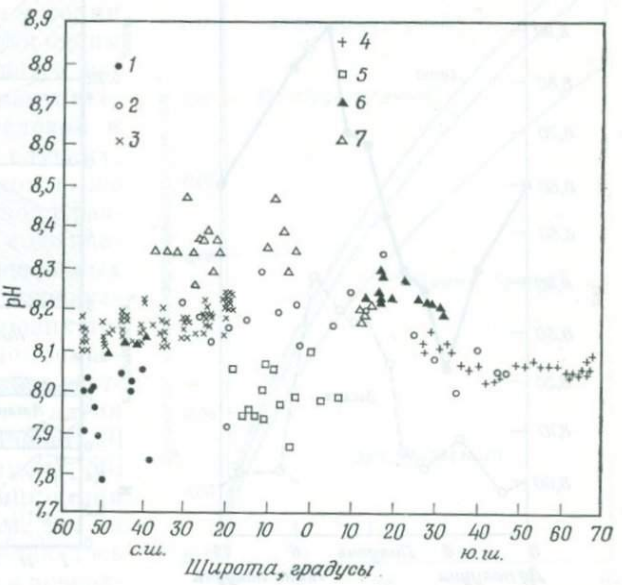
Фиг. 6.3. Температурная зависимость константы диссоциации воды [26].



Фиг. 6.4. Изменение pH с глубиной [43].

простой нейтрализации природных кислот природными щелочами и этот раствор был бы в то время существенно нейтральным, не отклоняясь более чем на 0,5% от «точки нейтрализации», то величина pH океана была бы неустойчивой. Все это заставляет предполагать существование дополнительного буферирующего фактора. Гаррелс [21], а также Маккензи и Гаррелс [38] особенно подчеркивают роль силикатных минералов в регулировании концентрации ионов водорода. Подобной точки зрения придерживается и Силлен [53, 54]. Парк [43] приводит профиль солености для глубинных вод северо-восточной части Тихого океана, на котором заметно несколько отчетливых изгибов кривой (фиг. 6.4). Он объясняет появление максимума значений pH на первых 100 м (pH = 8,2—8,3) влиянием растворенного в морской воде атмосферного CO_2 и биологической деятельности микроорганизмов. Минимальные значения pH (7,5—7,7), наблюдаемые на глубинах 200—1200 м, соответствуют минимальной концентрации растворенного кислорода (фиг. 6.4). Автор также связывает их с биохимическими процессами. Причины появления второго максимума на глубине около 4000 м менее ясны. Парк считает, что этот максимум в основном определяется действием гидростатического давления на константу диссоциации H_3CO_3, но допускает также возможность влияния осадочных пород океанского дна. Он рассматривает область глубоководного максимума как границу, разделяющую две зоны: в верхней зоне преобладающее влияние имеют биохимические, а в нижней физико-химические и, возможно, геохимические процессы.

К сожалению, приспособленность современных приборов делает измерение pH столь легким, что в литературе часто появляются сомнительные по смыслу значения, приписываемые этой величине, и как следствие обнаруживается значительный разброс данных (фиг. 6.5). Но тем не менее данные фиг. 6.5 показывают, что существуют колебания величины pH, которые почти наверное соответствуют действительности. Это не удивительно, так как величина pH зависит от многих факторов и, в частности, как мы могли видеть,



Фиг. 6.5. Величина pH поверхностных вод в западной части Тихого океана [48].

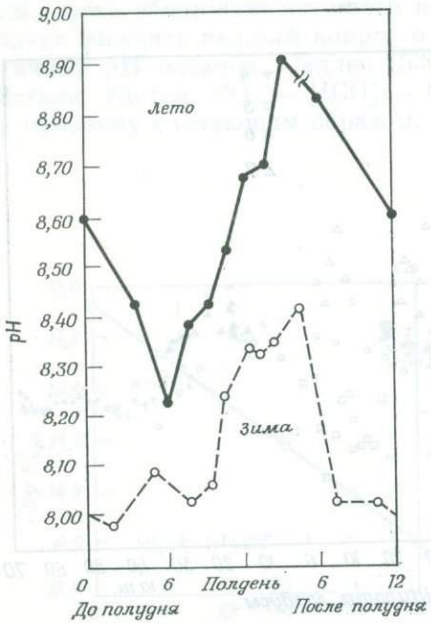
1 — «Маклак»; *2* — «Даунвинд»; *3* — «Витязь»; *4* — «Обь»; *5* — «Альбатрос»; *6* — «Карнеги 1—129»; *7* — «Карнеги 130—162».

от содержания в воде растворенного CO_2, которое в свою очередь зависит от интенсивности процесса фотосинтеза и, следовательно, от интенсивности солнечной радиации. Поэтому естественно, что величина pH обнаруживает систематические изменения в течение суток и в зависимости от времени года (фиг. 6.6 и 6.7).

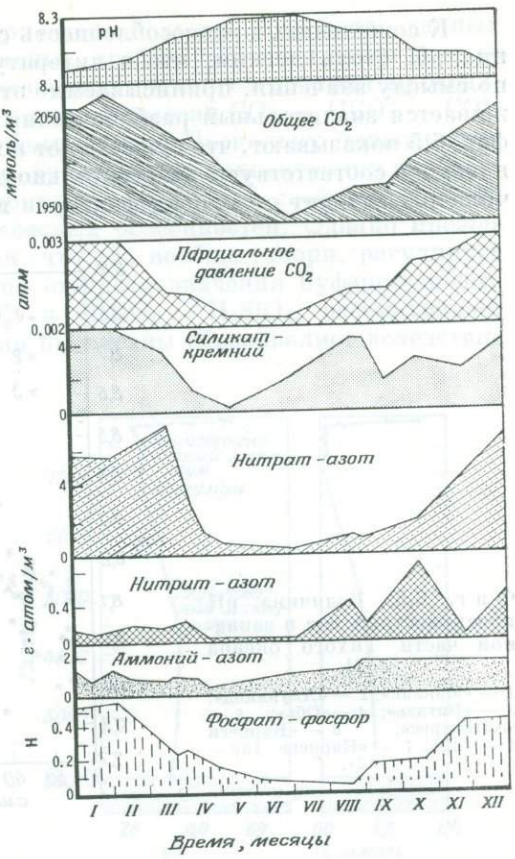
Фиг. 6.4 наглядно показывает, что наиболее высокие значения pH приурочены к поверхностным водам, которые находятся в равновесии с CO_2 атмосферы. В мелких водах приливно-отливных бьефов, заливов и эстуариев отмечаются еще более высокие значения pH (фиг. 6.6). С другой стороны, величина pH снижается до 7,0 (нейтральная среда) и даже ниже (кислая среда) в опресненных участках морских вод и в бассейнах, зараженных сероводородом.

Океанографы иногда применяют термин «щелочность», который показывает, какое количество миллиэквивалентов H^+ необходимо для того, чтобы оттитровать анионы слабых кислот, присутствующих в одном литре морской воды. К сожалению, такое применение указанного термина приводит к путанице, так как химики давно используют то же название для описания концентрации гидроксильных ионов.

Натрий, калий и другие катионы щелочных металлов. Соли, так же как гидроокиси и карбонаты Na^+, K^+ и других катионов щелочных металлов — Li^+, Rb^+ и Cs^+, за очень небольшим исключением, являются сильными электролитами и в водных растворах полностью диссоциируют на ионы при всех температурах и давлениях, представляющих интерес для океанографии. Однако в процессах образования концентрированных соляных рассолов при испарении и замерзании величина произведений растворимости этих соединений может быть превышена. Как показывает табл. 6.1, в морской воде



Ф и г. 6.6. Суточные и сезонные колебания pH в прибрежных водах Техасского залива [44].



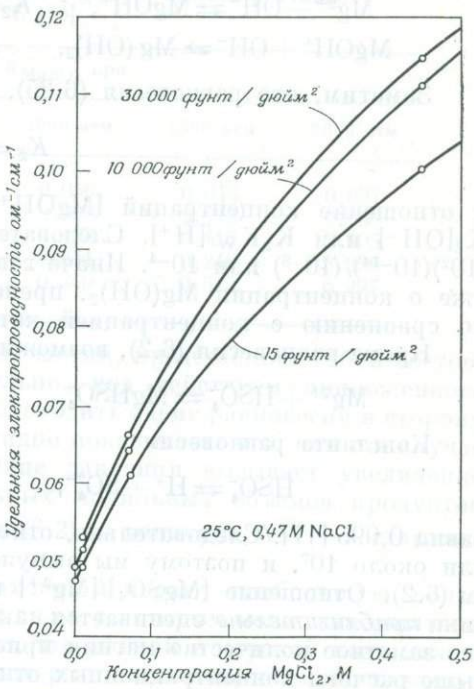
Ф и г. 6.7. Усредненные сезонные изменения величины pH и концентраций различных компонентов в проливе Ла-Манш [15].

по меньшей мере 99% натрия и калия находится в форме «свободных» ионов, хотя в соответствии с данными табл. А.6 приложения лучше было бы написать, что эти два элемента присутствуют в формах $Na(H_2O)_4^+$ и $K(H_2O)_4^+$. Около сорока лет назад Адамс и Холл [1] предполагали, что аномальное увеличение электропроводности водных растворов NaCl с повышением давления обусловлено увеличением диссоциации соли. Но поскольку теперь известно, что этот электролит почти полностью диссоциирован при давлении 1 атм, такое объяснение уже нелогично, а в свете тех данных, что повышение давления вызывает дегидратацию ионов (гл. 3), оно просто становится излишним.

Плэтфорд [46] измерил коэффициенты активности NaCl в морской воде в зависимости от концентрации и температуры (табл. А.15) и обнаружил, что в синтетической морской воде они слегка завышены по сравнению с простым раствором NaCl, имеющим ту же ионную силу. Тем не менее он приходит к выводу, что указанные зависимости γ_{NaCl} в морской воде совпадают с зависимостями γ_{NaCl} в растворе NaCl той же ионной силы. Определения методом э. д. с. $\gamma_{Na_2SO_4}$ в морской воде показали, что 1,5% Na^+ и 27% SO_4^{2-} связаны в форме иона $NaSO_4^-$ [47]. Это согласуется с ранее полученными данными [22], приведенными в табл. 6.1.

Окислительно-восстановительные потенциалы рассматриваемых элементов настолько велики (табл. А.14), что они не вступают в реакции окисления-восстановления в природных условиях. Они не участвуют в обмене веществ

живых организмов, а их концентрация в физиологических жидкостях, находящихся в телах живых существ, почти не отличается от таковой в морской воде. Все это говорит о том, что концентрации натрия и калия в морской воде не испытывают особого влияния со стороны внешних воздействий, за исключением тех случаев, когда эти концентрации меняются вследствие испарения или выпадения атмосферных осадков в соответствии с изменением солености. Табл. 5.2 показывает, что отношение концентраций натрия и калия к величине солености остается одним и тем же в различных океанах и морях. Это отношение может изменяться под влиянием особых условий и только в исключительных случаях, как, например, в упомянутом выше случае термальных соленых вод Красного моря. Относительное содержание остальных катионов щелочных металлов (Li^+, Rb^+, Cs^+), содержащихся в морской воде в меньших количествах, видимо, должно сохранять такое же постоянство; это, в частности, было подтверждено для лития [52]. Фольсом, Фельдман и Рейнс [20] в отличие от Смэйлса и Салмона [56] при исследовании содержания цезия в морской воде обнаружили, что на глубинах 500—1800 м оно оказалось в среднем на 14% выше, чем в поверхностных водах; это завышение содержания связывают с присутствием в воде взвешенных твердых частиц.



Фиг. 6.8. Зависимость электропроводности растворов $MgCl_2$ — NaCl от концентрации и давления [28].

Среднее содержание лития в морской воде, имеющей хлоридность 19,374‰, составляет 0,183 мг/л, и в основных океанах и морях концентрация лития пропорциональна величине хлоридности вод [52]. Содержание рубидия в морской воде вплоть до глубины 3900 м меняется таким же образом и в среднем составляет 0,120 мг/л [57].

Магний. В отличие от Na^+ или K^+ способность катиона Mg^{2+} к образованию ряда комплексных ионов и ионных пар с анионами, содержащимися в морской воде, весьма значительна. При дальнейшем изложении, если это не оговаривается особо, мы будем считать, что морская вода имеет соленость 35‰, pH, равное 8, и находится при температуре 25° С и давлении 1 атм. Бьеррум, Шварценбах и Силлен [7] в своем очень полезном обзоре по константам устойчивости упоминают, что на основании данных о коэффициентах активности можно предположить существование малоустойчивых комплексов магния с хлором:

$$Mg^{2+} + Cl^- \rightleftarrows MgCl^+, \qquad K = [MgCl^+]/[Mg^{2+}]\,[Cl^-], \tag{6.26}$$

однако такие частицы не обнаруживаются в растворе ни при исследовании электропроводности [51], ни при измерении давления водяного пара [58]. При повышении концентрации $MgCl_2$ в 0,47 *M* растворе NaCl электропроводность возрастает, причем при более высоких давлениях эта зависимость становится резче [28] (фиг. 6.8). Такое возрастание электропроводности можно объяснить увеличением диссоциации $MgCl^+$, хотя, конечно, это не может служить доказательством или указанием на существование подобных частиц.

Катион Mg^{2+} в морской воде может вступать в реакцию гидролиза:

$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftarrows MgOH^+ + H^+, \qquad K_1 = [MgOH^+]\,[H^+]/[Mg^{2+}], \tag{6.27}$$

которая иначе может рассматриваться как промежуточная ступень при образовании комплексного иона:

$$Mg^{2+} + OH^- \rightleftarrows MgOH^+, \qquad K_2 = [MgOH^+]/[Mg^{2+}]\,[OH^-]; \tag{6.28}$$

$$MgOH^+ + OH^- \rightleftarrows Mg(OH)_2, \qquad K_3 = [Mg(OH)_2]/[MgOH^+]\,[OH^-]. \tag{6.29}$$

Заметим, что равновесия (6.25), (6.27) и (6.28) связаны между собой:

$$K_2 = \frac{K_1}{K_W}, \tag{6.30}$$

и отношение концентраций $[MgOH^+]/[Mg^{2+}]$ может быть выражено через $K_2[OH^-]$ или $K_2K_W/[H^+]$. Следовательно, оно оценивается примерно как $(10^2)(10^{-14})/(10^{-8})$ или 10^{-4}. Иначе говоря, концентрация $MgOH^+$, не говоря уже о концентрации $Mg(OH)_2$, пренебрежимо мала (в 10 000 раз меньше) по сравнению с концентрацией катиона Mg^{2+}.

Кроме равновесия (6.2), возможно и еще одно равновесие:

$$Mg^{2+} + HSO_4^- \rightleftarrows MgHSO_4^+, \qquad K = [MgHSO_4^+]/[Mg^{2+}]\,[HSO_4^-]. \tag{6.31}$$

Константа равновесия

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}, \qquad K = [H^+]\,[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-], \tag{6.32}$$

равна 0,095 [17]. Следовательно, отношение $[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$ равно $0{,}095/10^{-8}$, или около 10^7, и поэтому мы вынуждены ограничиться только равновесием (6.2). Отношение $[MgSO_4]/[Mg^{2+}]$ выражается через $K[SO_4^{2-}]$, и его величина *приблизительно* оценивается как (2,6)(0,027) или 0,07, а это показывает, что заметное количество магния присутствует в форме $MgSO_4$. Упомянутые выше расчеты концентрационных отношений очень грубы, поскольку в них не учитываются коэффициенты активностей компонентов. Однако они пригодны для выяснения формы присутствующих частиц и заслуживают более внимательного рассмотрения. Гаррелс и Томпсон [22] привели величины коэффициентов активности Mg^{2+} и $MgSO_4$, равные соответственно 0,36 и 1,13 (табл. А.15), и подсчитали (табл. 6.1), что в форме $MgSO_4$ находится 11% магния. Они говорят о катионе Mg^{2+} как об «основном катионе морской воды, определяющем образование комплексных анионов». Плэтфорд [45], используя метод с осаждением $Mg(OH_2)$, определил величину коэффициента активности Mg^{2+} в морской воде и получил значения этой величины, изменяющиеся от 0,17 в морской воде с соленостью $5‰$ до 0,0063 в морской воде с соленостью $35‰$. Полученные им результаты показывают, что в форме $MgSO_4$ находится лишь около 3% магния. С другой стороны, Питкович, Дьюдолл и Коннорс [49] показали, что истинное положение вещей все же остается неизвестным, и доля магния, содержащегося в морской воде в форме $MgSO_4$, может достигать даже 39—53%. Они добавляют, что этот вывод соответствует данным Фишера [18], который определил константы образования $MgSO_4$. Впоследствии Томпсон [60] опубликовал результаты потенциометрических измерений иона магния в стандартной морской воде и показал, что 90% этого элемента находится в форме «свободного» иона Mg^{2+}, что согласуется с моделью Гаррелса и Томпсона [22]. Какой же вывод можно сделать из этих противоречивых данных? По-видимому, о состоянии иона магния они могут сказать не слишком многое. Однако в определенном смысле они весьма поучительны: обычные физико-химические понятия и методы работы, которые хороши для очень разбавленных растворов, содержащих один-единственный электролит, могут привести к неудаче, если мы попытаемся распространить их на такие сложные системы, как морская вода.

Изменение энтальпии при образовании $MgSO_4$ составляет 5,7 ккал/моль [30]. Влияние давления на равновесие (6.2) было исследовано Фишером [19] (табл. 6.2). В результате электрострикции часть равновесной системы, содер-

Таблица 6.2

Моляльная константа диссоциации $MgSO_4$ в водном растворе при 25° С [18]

Концентрация $MgSO_4$ 1 атм, M	K_{MgSO_4} при				
	1 атм	500 атм	1000 атм	1500 атм	2000 атм
0,0005	0,067	0,059	0,056	0,043	0,037
0,0010	0,107	0,096	0,089	0,075	0,068
0,0020	0,158	0,144	0,133	0,115	0,105
0,0100	0,314	0,290	0,271	0,248	0,230
0,0200	0,386	0,360	0,340	0,315	0,297

жащая большее количество заряженных частиц, представляет собой состояние с меньшим объемом и, следовательно, под действием приложенного гидростатического давления должен происходить сдвиг равновесия в сторону именно этого состояния. Табл. 6.2 наглядно показывает, что, как и в случае других слабых электролитов, повышение давления вызывает увеличение диссоциации соли. Разность парциальных моляльных объемов продуктов реакции и исходных веществ равновесия (6.2) — величина $\Delta\overline{V}^\circ$ — составляет $+7{,}3$ см^3/моль.

Хотя соединения магния с сульфат-ионом играют наибольшую роль, SO_4^{2-} — не единственный анион морской воды, с которым может соединяться магний. Гаррелс и Томпсон [22] считают, что магний в морской воде может находиться в форме $MgHCO_3^+$ и $MgCO_3$, которые, по их подсчетам, составляют соответственно 1% и 0,3% от его общего количества (табл. 6.1). Питкович, Дьюдолл и Коннорс [49] полагают, что до 14% магния может присутствовать в виде $MgHCO_3^+$, $MgCO_3$ и, вопреки нашему заключению, сделанному выше в отношении равновесия (6.28), в виде $MgOH^+$.

Магний, подобно натрию, не является элементом, необходимым для питания живых организмов, и не входит в соединения, образующиеся в результате процессов обмена. Поэтому, не считая его действия через изменение величины pH, он не влияет на биологическую деятельность организмов, и отношение его концентрации к величине солености вод различных морей остается устойчивым и постоянным (табл. 5.2). Но, имея в виду очень важное значение этого элемента в геологическом аспекте, можно ожидать, что указанное отношение нарушается в присутствии взвешенного материала или вблизи осадочных пород дна. Катионный обмен между водными растворами $MgCl_2$, содержащими разное число молей этой соли, и гранулированным осадком $CaCO_3$ был исследован в работе [5].

Мы вернемся к описанию равновесия $MgSO_4$ при рассмотрении физико-химической стороны подводной звуковой локации в части IV.

Кальций и стронций. Как и в случае Mg^{2+}, образование комплексных соединений и ионных пар для двухвалентных катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} имеет гораздо большее значение, чем для Na^+ или K^+. Равновесие (6.1), играющее особенно важную роль в морской химии, вместе с равновесием

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightleftarrows CaHCO_3^+, \qquad K = [CaHCO_3^+]/[Ca^{2+}]\,[HCO_3^-], \tag{6.33}$$

будут рассмотрены в гл. 7. Бернер [4] получил данные для величины $\gamma_{Ca^{2+}}$ в морской воде при 25° С и 1 атм (см. табл. А.15). Полученные им значения (0,203 для стандартной искусственной морской воды с хлоридностью 19‰

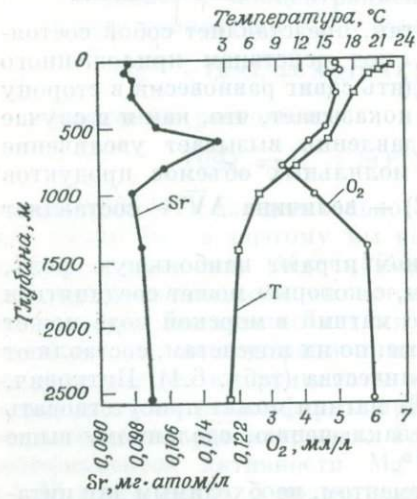
и 0,223 для вод Атлантического океана, отобранных вблизи Вудс-Хола и имеющих хлоридность 17‰) соответствуют химической модели морской воды Гаррелса и Томпсона [22], в которой содержание Ca^{2+} составляет 1 вес.% для формы $CaHCO_3^+$ и 0,2% для формы $CaCO_3$ (табл. 6.1). Оценка концентрационного отношения для реакции

$$Ca^{2+} + OH^- \rightleftarrows CaOH^+, \qquad K = [CaOH^+]/[Ca^{2+}]\,[OH^-], \tag{6.34}$$

показывает, что ион $CaOH^+$ при значениях pH, характерных для морской воды, образуется в крайне малых количествах по сравнению с Ca^{2+}. Бьянуки [6] учитывает растворимость в морской воде $CaSO_4$ и рассчитывает его коэффициенты активности, и действительно, образование этого вещества происходит в заметных количествах:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CaSO_4, \qquad K = [CaSO_4]/[Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}], \tag{6.35}$$

и в форме сульфата содержится до 8% общего содержания кальция в морской воде (табл. 6.1). Константа образования $SrSO_4$ значительно меньше, чем для $CaSO_4$, и табл. 5.3 вызывает возражения, поскольку в ней указанные частицы рассматриваются в качестве одной из основных форм.



Фиг. 6.9. Изменение с глубиной температуры и концентрации стронция и кислорода в водах Саргассова моря [37].

Отношение содержания Ca^{2+} в морской воде к величине ее хлоридности (в промилле) достаточно стабильно в океанах Земли; Чоу и Томпсон [11] утверждают, что это действительно и для отношения $Sr^{2+}/{}^0/_{00}$ *Cl*. Однако Маккензи [37] показал, что в Саргассовом море существует отчетливый максимум концентрации стронция в интервале глубин 500—800 м (фиг. 6.9). Он предложил два возможных объяснения этого явления: стронций высвобождается при растворении на этих глубинах известковых скелетов организмов или же накапливается при разрушении поднимающихся газовых пузырьковых, переносящих стронцийсодержащие органические вещества. При этом оба процесса, по-видимому, могут происходить одновременно. Примерно на тех же глубинах в этом районе наблюдается обогащение вод цезием [20] и существование минимума концентрации растворенного кислорода (фиг. 6.9), который может быть довольно отчетливым. Более подробные сведения о рассмотренных выше элементах можно найти в работе [13].

Железо. Все компоненты морской воды, которые рассматривались нами до сих пор, представлены катионами, присутствующими в единственной, очень устойчивой форме окисления (или валентном состоянии). Поэтому мы могли ограничиться только рассмотрением простых ионных равновесий, которые не включают реакций окисления-восстановления и соответствующих изменений валентного состояния. Многие второстепенные компоненты морской воды могут существовать в двух и более валентных состояниях. Железо — один из наиболее важных компонентов морской воды, и мы рассмотрим его в качестве примера. Этот элемент обычно существует в двух валентных формах — закисной (Fe^{2+}) и окисной (Fe^{3+}), но известны и более высокие степени окисления. Прежде чем обсуждать химические равновесия с участием железа, мы должны будем выяснить, какая из этих форм преобладает в окислительных условиях, существующих в морской воде [12].

При определенных условиях, в присутствии H_2S или в анаэробной среде некоторых осадочных пород, в море может существовать восстановительная обстановка, но при нормальных условиях в присутствии избытка растворенного кислорода морская вода является средой с умеренно окислительными свойствами. Аналогично тому, как посредством величины pH выражается активность протонов, можно условно через величину pE выразить окислительные условия среды или активность электронов:

$$pE \equiv -\log [e^-]. \tag{6.36}$$

Практическое значение pE устанавливается делением окислительного потенциала раствора (по водородной шкале) на величину $(RT/\mathcal{F})\ln 10$ (которая равна 0,05915 В при 25° С и 0,05419 В при 0° С). Значение pE морской воды определяется при помощи полуэлементной реакции:

$$O_2\,(\text{газ}) + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O\,(\text{ж}), \qquad E^\circ = +1{,}229. \tag{6.37}$$

Значение pE при 25° С, равное 12,5, которое использует Силлен [53], не должно существенно изменяться при небольших колебаниях величины pH или концентрации растворенного кислорода в морской воде.

Стандартные потенциалы (E°) изменения валентных состояний железа в кислой среде равны:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-, \qquad E^\circ = +0{,}440\ \text{В}; \tag{6.38}$$

$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-, \qquad E^\circ = +0{,}036\ \text{В}; \tag{6.39}$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-, \qquad E^\circ = -0{,}771\ \text{В}, \tag{6.40}$$

а в щелочном растворе эти потенциалы определяются следующими реакциями [34]:

$$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^-, \qquad E^\circ = +0{,}877\ \text{В}; \tag{6.41}$$

$$Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + e^-, \qquad E^\circ = +0{,}56\ \text{В}. \tag{6.42}$$

Используя потенциал для кислого раствора (что делается только ради удобства, так как использование потенциалов для щелочного раствора приводит к тем же результатам) и объединяя потенциалы (6.37) и (6.40), получаем значение потенциала для реакции окисления Fe(II) в Fe(III) растворенным кислородом, равное +0,458 В. Подстановка этого значения в (6.20) приводит к отрицательной величине ΔF°, и, следовательно, данная реакция должна проходить в прямом направлении, а именно:

$$4Fe^{2+} + O_2\,(\text{раств.}) + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O. \tag{6.43}$$

Хотя мы пренебрегли действием таких факторов, как pH, ионная сила и комплексообразование, можно с уверенностью сказать, что преобладающая форма железа в морской воде — трехвалентное состояние. Силлен [53] оценивает концентрацию иона Fe^{2+} в морской воде в 10^{-20} M. Окислительно-восстановительные равновесия могут влиять на величину pH природных вод [9], но в море значительно более важную роль играют карбонатные и силикатные равновесия.

Установив, в какой форме окисления находится рассматриваемый элемент в морской воде, можно перейти к описанию некоторых возможных ионных равновесий:

$$Fe^{3+} + Cl^- \rightleftarrows FeCl^{2+}, \qquad K_1 = [FeCl^{2+}]/[Fe^{3+}]\,[Cl^-]; \tag{6.44}$$

$$FeCl^{2+} + Cl^- \rightleftarrows FeCl_2^+ \text{ и т. д.}, \qquad K_2 = [FeCl_2^+]/[FeCl^{2+}]\,[Cl^-]; \tag{6.45}$$

$$Fe^{3+} + OH^- \rightleftarrows FeOH^{2+}, \qquad K_3 = [FeOH^{2+}]/[Fe^{3+}]\,[OH^-]; \tag{6.46}$$

$$FeOH^{2+} + OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2^+, \qquad K_4 = [Fe(OH)_2^+]/[FeOH^{2+}]\,[OH^-]; \tag{6.47}$$

$$Fe(OH)_2^+ + OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3, \qquad K_5 = 1/[Fe(OH)_2^+]\,[OH^-]; \tag{6.48}$$

$$Fe^{3+} + HSO_4^- \rightleftarrows FeHSO_4^{2+}, \qquad K_6 = [FeHSO_4^{2+}]/[Fe^{3+}]\,[HSO_4^-]. \tag{6.49}$$

Силлен [53] указывает, что в морской воде для всех катионов, которые находятся в степени окисления больше двух, значительную роль играют гидроксильные комплексы. Это может показаться удивительным, так как в морской воде концентрация аниона Cl^- значительно больше, чем концентрация OH^- (0,54 по сравнению с 10^{-6} M). По-прежнему взяв в качестве примера железо, можно показать, что в приведенных выше уравнениях величина K_3 настолько больше, чем K_1, что отношение $[FeOH^{2+}]/[FeCl^{2+}]$ все еще составляет около 10^5, хотя отношение концентраций $[Cl^-]/[OH^-]$ и очень велико. Это отношение оценивается следующим образом. Рассмотрим равновесия

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+, \qquad K_7 = [FeOH^{2+}][H^+]/[Fe^{3+}]; \tag{6.50}$$

$$FeCl^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+ + Cl^-, \qquad K_8 = [FeOH^{2+}][H^+][Cl^-]/[FeCl^{2+}] \tag{6.51}$$

Умножив числитель и знаменатель в выражении для K_8 на концентрацию $[Fe^{3+}]$, увидим, что

$$K_8 = \frac{K_7}{K_1}. \tag{6.52}$$

Если принять значения K_7^0 и K_1^0 из работы [7], то в грубом приближении, без учета коэффициентов активности, K_8 оценивается в $10^{-3,6}$, и

$$[FeOH^{2+}]/[FeCl^{2+}] = 10^{-3,6}/[Cl^-][H^+]. \tag{6.53}$$

Цепь рассуждений, сходная с рассмотренной выше, приводит к выводу, что $FeHSO_4^{2+}$ (или же бикарбонатный, или фосфатный комплексы), подобно $FeCl^{2+}$, находятся в пренебрежимо малых концентрациях по сравнению с гидроксильными комплексами, образующимися при гидролизе Fe^{3+} (6.52) при pH, равном 8. Купер [12] приходит к выводу, что, несмотря на высокую прочность комплексов Fe^{3+} с фтором, они не играют сколько-нибудь важной роли в море. Таким образом, вопрос о преобладающей форме Fe(III) сводится к тому, чтобы выяснить, какие соединения преимущественно образуются при гидролизе — $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ или $Fe(OH)_3$. Произведение растворимости $Fe(OH)_3$

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^-, \quad K_{пр} = [Fe^{3+}][OH^-]^3/[Fe(OH_3)] = [Fe^{3+}][OH^-]^3, \tag{6.54}$$

очень мало́ (10^{-37}), настолько мало́, что отношение концентраций $[Fe(OH)_3]/[FeOH^{2+}]$ является большой величиной, и в соответствии с данными табл. 5.3 можно заключить, что железо в морской воде присутствует в форме $FeOH_3$, вероятно, лишь во взвешенном коллоидном состоянии. Но хотя в этой форме находится подавляющая часть Fe(III), видимо, около 10^{-6} M ионов железа присутствует в виде истинного раствора. Такое заключение основано на данных тщательного фильтрационного анализа проб морской воды [35]. Концентрация иона Fe^{2+} (см. выше) слишком мала, чтобы на ее счет можно было отнести указанное растворенное железо. Силлен [53] предполагает существование нескольких форм железа, входящих в такое растворенное состояние; это комплексные ионы $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ и органические комплексы. Кроме того, Силлен указывает, что мы слишком мало знаем о фосфатных комплексах трехвалентного железа, чтобы исключить их вклад в растворимость. Ранее Купер [12] показал, что фосфатные и органические комплексы Fe(III) могут играть значительную роль в морской биохимии.

Константа образования $FeCl^{2+}$ зависит от величины внешнего давления [29], и можно предположить, что это свойственно и реакциям гидролиза. Однако представляется маловероятным, чтобы давления, характерные для океанов, были достаточно велики и влияли на те выводы, которые были сделаны выше.

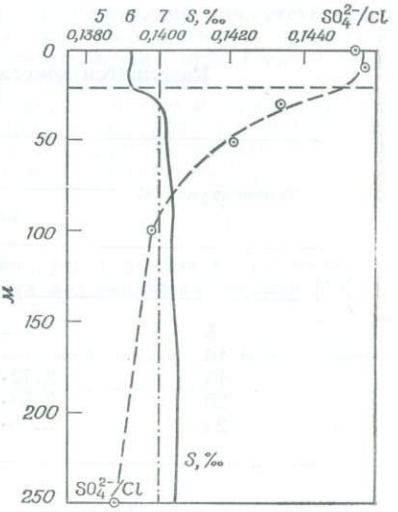
Хлорид. Соляная кислота относится к очень сильным электролитам, и в водном растворе она полностью диссоциирована на ионы. Некоторые

второстепенные компоненты морской воды могут образовывать с хлором комплексные ионы. Как мы могли видеть выше, катион Mg^{2+} также образует слабые комплексы этого типа, но они связывают лишь очень небольшое количество хлора. Подавляющая же его часть представлена в морской воде свободным анионом Cl^-. Это справедливо и для других анионов галогенов (возможно, за исключением F^-, поскольку HF диссоциирует не полностью и значительную роль могут играть комплексы MgF^+ [53]; табл. 5.3). Концентрация аниона Cl^- остается неизменной при любых биологических процессах. Поэтому отнесение концентраций других ионов к величине хлоридности, применяемой в качестве стандартной концентрации, очевидно, вполне приемлемо.

Сульфат. Диссоциация серной кислоты по первой ступени:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-, \quad K = [H^+][HSO_4^-]/[H_2SO_4], \tag{6.55}$$

проходит достаточно полно, но ее диссоциация по второй ступени (6.32) оказывается гораздо слабее [17]. Однако благодаря электрострикции степень диссоциации иона бисульфата увеличивается при повышении давления [27]. Мы уже видели, что при pH, равном 8, концентрация аниона HSO_4^- пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией аниона SO_4^{2-}. В морской воде немногим более половины ионов SO_4^{2-} находятся в форме свободных ионов (табл. 6.1). Остальная часть их связана с катионами Mg^{2+}, Na^+ и в меньшей мере с Ca^{2+}.



Ф и г. 6.10. Профиль изменения отношения концентрации сульфатиона к величине хлоридности вод в Ботническом заливе Балтийского моря [33].

Моррис и Райли [40] в соответствии с данными, приведенными в табл. 5.2, показали, что во всех основных океанах и морях земного шара, за исключением Балтийского моря, отношение $SO_4^{2-}/{}^0/_{00}Cl$ остается постоянным и равно $0{,}1400 \pm 0{,}0002$. В водах Балтийского моря среднее значение отношения $SO_4^{2-}/{}^0/_{00}Cl$ несколько выше (0,1413) и зависит от географического местоположения и глубины (фиг. 6.10). В отличие от большинства форм химических частиц, которые были рассмотрены выше, концентрация SO_4^{2-} зависит от биологической деятельности, и особенно значительные ее колебания происходят при восстановлении SO_4^{2-} до H_2S под действием сульфатредуцирующих гетеротрофных бактерий в анаэробных условиях. Поэтому на глубине, в застойных придонных водах, отношение $SO_4^{2-}/{}^0/_{00}Cl$ может оказаться заниженным [33, 50].

Фосфат. Характер фосфатных форм, присутствующих в морской воде, очень сложен, что обусловлено трехступенчатой диссоциацией фосфорной кислоты:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-, \qquad K_1 = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]; \tag{6.56}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}, \qquad K_2 = [H^+][HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]; \tag{6.57}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}, \qquad K_3 = [H^+][PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]. \tag{6.58}$$

Фосфор участвует в биологических процессах. Константы образования фосфатных комплексов в общем изучены не так хорошо, как для хлора, гидроксила и сульфата. Содержанию фосфора в морях уделялось много внимания именно из-за его биологического значения. Современные подробные обзоры

по этому вопросу были сделаны Макгилдом [36] для Атлантического океана и Армстронгом [2]. Мы вернемся к этой теме в гл. 9 при обсуждении биохимии морей. Здесь же мы рассмотрим главным образом равновесия (6.56) — (6.58) и некоторые другие неорганические формы соединений фосфора, присутствующие в морской воде.

Исследование последовательных констант диссоциации фосфорной кислоты было положено в основу недавно защищенной диссертации Кестера [31], а соответствующие данные опубликованы им совместно с Питковичем [32]. Часть этих данных приводится в табл. 6.3. Следует отметить, что приведен-

Таблица 6.3

Кажущиеся константы диссоциации фосфорной кислоты в морской воде [31]

Температура, °С	Соленость		
	30‰	33‰	36‰
	K_1'		
5	—	$2{,}68 \cdot 10^{-2}$	$2{,}75 \cdot 10^{-2}$
10	—	$2{,}51 \cdot 10^{-2}$	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$
15	$2{,}72 \cdot 10^{-2}$	$2{,}83 \cdot 10^{-2}$	$3{,}05 \cdot 10^{-2}$
20	$2{,}58 \cdot 10^{-2}$	$2{,}35 \cdot 10^{-2}$	$2{,}26 \cdot 10^{-2}$
25	$2{,}36 \cdot 10^{-2}$	$2{,}52 \cdot 10^{-2}$	$2{,}37 \cdot 10^{-2}$
	K_2'		
5	—	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$
10	—	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$
15	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$
20	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$	$10{,}3 \cdot 10^{-7}$
25	$7{,}4 \cdot 10^{-7}$	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$
	K_3'		
5	—	$0{,}46 \cdot 10^{-9}$	$0{,}40 \cdot 10^{-9}$
10	—	$0{,}61 \cdot 10^{-9}$	$0{,}58 \cdot 10^{-9}$
15	$0{,}52 \cdot 10^{-9}$	$0{,}95 \cdot 10^{-9}$	$0{,}66 \cdot 10^{-9}$
20	$1{,}26 \cdot 10^{-9}$	$1{,}37 \cdot 10^{-9}$	$1{,}20 \cdot 10^{-9}$
25	$1{,}79 \cdot 10^{-9}$	$2{,}50 \cdot 10^{-9}$	$2{,}80 \cdot 10^{-9}$

ные в таблице величины, обозначенные через K', которые автор называет «практическими константами равновесия», отличаются от тех величин, которые мы называем «практическими константами равновесия», так как активность протона заменена в них его концентрацией. Используя эти значения, можно оценить концентрационные отношения $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]$, $[HPO_4^{-2}]/[H_2PO_4^-]$ и $[H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$ в морской воде при pH 8, которые приближенно соответственно равны 10^{-1}, 10^{-2} и 10^{+6}. Отсюда следует, что преобладающей формой, согласно данным Силлена [53], является анион HPO_4^{2-}; некоторое значение имеют анионы PO_4^{3-} и $H_2PO_4^-$, тогда как концентрацией H_3PO_4 можно пренебречь (табл. 5.3). Различные фосфатные формы в морской воде, по-видимому, образуют комплексы с катионами, но достоверных количественных данных, дающих возможность хотя бы грубой оценки относительного значения таких комплексов, практически не существует.

В добавление к сказанному и для пояснения роли фосфатов как питательного вещества морских организмов здесь можно упомянуть об одной очень интересной стороне рассматриваемого вопроса — концентрации фосфора в морской воде. Из всего, сказанного выше, могло создаться впечатление, что океаны и моря земного шара очень сходны между собой. Это не совсем так. И было бы очень важно в дополнение к современным методам, позволяющим охарактеризовать морскую воду при помощи *TS*-диаграмм, найти метод оценки химических различий в водах океанов, который позволил бы идентифицировать эти воды. Как и мы, морская вода стареет. Ее возраст измеряется часами двух видов — биологическими и изотопными (см. гл. 12). В среднем, как результат процесса обмена веществ и внутренней циркуляции вод, воды трех основных океанов — Атлантического, Тихого и Индийского — отличаются по возрасту. Если бы удалось его измерить, то можно было бы идентифицировать и их воды. Это может быть сделано двумя способами — при помощи радиоизотопного анализа или при изучении концентрации присутствующих в море химических веществ, которые являются продуктами питания живых организмов. В последнем случае концентрации и концентрационные отношения этих веществ определяются биологическими процессами, которые продолжаются в течение определенного периода времени. Вследствие таких процессов воды океанов можно идентифицировать химически, используя величины отношений концентраций силикат/нитрат и силикат/фосфат, причем последнее отношение позволяет сделать это более эффективно (табл. 6.4) [10].

В гл. 9 мы вернемся к вопросу о содержании в морской воде фосфора.

Таблица 6.4

Отношения концентраций неорганических анионов, участвующих в процессах обмена веществ живых организмов, для глубинных вод основных океанов [10]

Океан	Силикат/фосфат	Силикат/нитрат	Нитрат/фосфат
Юго-восточная часть Тихого океана	55—65	3—5	13—14
Экваториальная зона Индийского океана	40—50	3	15
Северный Атлантический океан	20—40	1—2	12—16

Другие формы химических частиц. Система $CO_2 - H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - CaCO_3$ рассматривается в гл. 7 (растворенные газы), а кремний и формы соединений кремния — в гл. 8 (взвешенное вещество). Кроме растворенного газа азота, его неорганические соединения обнаруживаются в морской воде в форме нитрата NO_3^-, нитрита NO_2^- и аммония NH_4^+ [61]. Вещества, содержащие азот, так же как и фосфор, играют важную роль в биологической деятельности морских организмов. Азотная кислота, подобно соляной кислоте,— сильный электролит, поэтому большая часть нитрат-иона должна находиться в форме свободного иона. Концентрации нитрата и аммония в морской воде слишком малы, чтобы заметно повлиять на равновесие неорганических веществ [53]. Аммоний появляется в результате биологической деятельности, и поэтому не удивительно, что его концентрация очень изменчива [3].

5. ВЫВОДЫ

Чтобы определить химические формы, точнее, формы, в которых находятся в морской воде входящие в ее состав химические элементы, необходимо рассмотреть не только простые химические равновесия, но и окислительно-восстановительные потенциалы. Растворенные вещества могут присутствовать в форме гидратированных, комплексных ионов и ионных пар. Количественно химические равновесия могут быть охарактеризованы величиной истинной термодинамической константы равновесия, при расчете которой используются активности, или же практической константой равновесия, выраженной через концентрации частиц.

Термодинамика говорит нам о том, должна ли пойти реакция. Но она предоставляет кинетике решать вопрос, идет ли реакция на самом деле, и если идет, то с какой скоростью. Поэтому кинетика происходящих в море химических реакций, несомненно, представляется очень важной, однако малоисследованной областью.

Концентрация водородных ионов в море, несмотря на ее малую величину, очень важна, так как другие равновесия и некоторые биологические процессы сильно зависят от ее величины. Морская вода — буферный слабощелочной раствор. Величина pH морской воды изменяется с глубиной довольно сложным образом и сильно зависит от биологической активности морских организмов.

Натрий и калий в морской воде почти полностью находятся в форме ионов Na^+ и K^+, но магний представлен главным образом слабым электролитом $MgSO_4$. Железо присутствует в наиболее окисленном трехвалентном состоянии и, вероятно, в сильно гидролизованной форме.

Что касается анионов, то хлор находится в форме Cl^-, сульфат — в виде SO_4^{2-}, скорее чем HSO_4^-, а основные формы фосфата не установлены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams L. H., Hall R. G., J. Phys. Chem., **35**, 2145, 1931.
2. Armstrong F. A. J., Phosphorus, in Riley J. P., Skirrow G. S., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 8, 1965.
3. Beers J. R., Kelly A. C., Deep-Sea Res., **12**, 21, 1965.
4. Berner R. A., Geochim., Cosmochim. Acta, **29**, 947, 1965.
5. Berner R. A., Science, **153**, 188, 1966.
6. Bianucci G., Ann. Idrol., **1**, 72, 1963.
7. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. G., Stability Constants, Chem. Soc. London, Sp. Publ., № 7, (2 vols.: I, organic ligands; II, inorganic ligands), 1958.
8. Bodanszky A., Kauzmann W., J. Phys. Chem., **66**, 177, 1962.
9. Boström K., in Stumm W., ed., Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advan. Chem. Ser., № 67, 1967.
10. Chow T. J., Mantyla A. W., Nature, **206**, 383, 1965.
11. Chow T. J., Thompson T. G., Anal. Chem., **27**, 18, 1955.
12. Cooper L. H. N., J. Marine Biol. Assoc. U.K., **27**, 314, 1948.
13. Gulkin F., Cox R. A., Deep-Sea Res., **13**, 789, 1966.
14. David H. G., Hamann S. D., Trans. Faraday, Soc., **95**, 72, 1959.
15. Dietrich G., General Oceanography, Interscience, New York, 1963.
16. Disteche A., J. Electrochem. Soc., **109**, 1084, 1962.
17. Eichler E., Radideau S., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5501, 1955.
18. Fisher F. H., J. Phys. Chem., **66**, 1607, 1962.
19. Fisher F. H., J. Phys. Chem., **69**, 695, 1965.
20. Folsom T. R., Feldman C., Rains T. C., Science, **144**, 538, 1964.
21. Carrels R. M., Science, **148**, 69, 1965.
22. Garrels R. M., Thompson M. E., Am. J. Sci., **260**, 57, 1962.
23. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., New York, 1941.
24. Hamann S. D., J. Phys. Chem., **67**, 2233, 1963.
25. Hamann S. D., Linton M., Trans. Faraday Soc., **62**, 2234, 1966.
26. Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. Chem. Soc., **55**, 2194, 4496, 1933.
27. Horne R. A., Courant R. A., Frysinger G. R., J. Chem. Soc., **1515**, 1964.
28. Horne R. A., Frysinger G. R., Physical Chemistry in the Ocean Depths, The Effect of Pressure in Ionic Transport Processes and Equilibria, Arthur D. Little, Inc. Project Trident Tech. Rept. № 1320763, Bur. Ships Contract № brs-81564 S-7001-0307 (unclass.), 1963.
29. Horne R. A., Myers B. R., Frysinger G. R., Inorg. Chem., **3**, 452, 1964.
30. Jones H. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **48**, 929, 1952.
31. Kester D. R., M. S. Thesis, Oregon State Univ., 1966.
32. Kester D. R., Pytkowicz K. M., Limnol. Oceanog., **12**, 243, 1967.
33. Kwiecinski B., Deep-Sea Res., **12**, 797, 1965.
34. Latimer W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

35. Lewis G. J., Goldberg E. D., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **13**, 183, 1954.
36. McGill D. A., Progr. Oceanog., **2**, 127, 1964.
37. Mackenzie F. T., Science, **146**, 517, 1964.
38. Mackenzie F. T., Garrels R. M., Science, **150**, 57, 1965.
39. Martin D. F., in Stumm W., ed., Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advan. Chem. Ser., № 67, 1967.
40. Morris A. W., Riley J. P., Deep-Sea Res. Oceanog. Abstr., **13**, 699, 1966.
41. Owen B. B., Electrochemical Constants, U.S. Natl. Bur. Std. Cir., № 524, 193—204, 1953.
42. Owen B. B., Brinkley S. R., Chem. Rev., **29**, 461, 1941.
43. Park K., Science, **154**, 1540, 1966.
44. Park K., Hood D. W., Odum H. T., Inst. Marine Sci., **5**, 47, 1958.
45. Platford R. F., J. Fisheries Res., Board Can., **22**, 113, 1965.
46. Platford R. F., J. Marine Res., **23**, 55, 1965a, J. Fisheries Res. Board Can., **22**, 885, 1965b.
47. Platford R. F., Defoe R., J. Marine Res., **23**, 63, 1965.
48. Postma H., Netherlands J. Sea Res., **2**, 258, 1964.
49. Pytkowicz R. M., Duedall I. W., Connors D. N., Science, **152**, 640, 1966.
50. Richards F. A., Anoxic Basins and Fjords, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 13, 1965.
51. Righellato E. C., Davies C. W., Trans. Faraday Soc., **26**, 592, 1930.
52. Riley J. P., Tongudai M., Deep-Sea Res., **11**, 563, 1964.
53. Sillén L. G., The Physical Chemistry of Sea Water, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ., № 67, 1961.
54. Sillén L. G., Science, **156**, 1189, 1967; see also Prof. Sillén's two chapters in Stumm, 1967.
55. Sillén L. G., Martell A. E., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chem. Soc. London, Sp. Publ., № 17, 1964.
56. Smales A. A., Salmon L., Analyst, **80**, 37, 1955.
57. Smith R. C., Pillai K. C., Chow T. J., Folsom T. R., Limnol. Oceanog., **10**, 226, 1965.
58. Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **41**, 642, 1945.
59. Stumm W., ed., Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advan. Chem. Soc., № 67, 1967.
60. Thompson M. E., Science, **153**, 866, 1966.
61. Vaccaro R. F., Inorganic Nitrogen in Sea-Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 9, 1965.

ГЛАВА 7

Растворенные газы и карбонатная система

1. АТМОСФЕРА ЗЕМЛИ

Растворенные в морской воде газы заимствуются из земной атмосферы, а также накапливаются при вулканической подводной деятельности и в результате химических и некоторых других процессов, протекающих в самой морской воде. Эти процессы включают биологическую деятельность (особенно фотосинтез), разрушение органического вещества и радиоактивный распад.

Как известно, наша планета окружена двумя концентрическими оболочками: атмосферой и океанами, или так называемой гидросферой. Кроме того, эти оболочки взаимодействуют с двумя другими оболочками планеты: с поверхностными породами земной коры, или литосферой, и с тонкой пленкой органического вещества, называемой иногда биосферой. Природа этих взаимодействий более подробно рассматривается ниже: взаимодействие гидросферы с биосферой — в гл. 9, атмосферы с гидросферой — в настоящей главе и в гл. 11, литосферы с гидросферой — в гл. 12. Атмосфера и гидросфера обнаруживают много важных сходных черт; в известной степени вторая принципиально отличается от первой лишь тем, что она является просто более вязкой средой. В табл. 7.1 приведен химический состав атмосферы Земли.

Таблица 7.1

Состав атмосферы Земли (без H_2O) на высотах до 90 км [74]

Компонент	Об.%	Вес.%
Азот, N_2	78,088	75,527
Кислород, O_2	20,949	23,143
Аргон, Ar	0,93	1,282
Двуокись углерода, CO_2	0,03	0,0456
Неон, Ne	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$
Гелий, He	$5{,}24 \cdot 10^{-4}$	$7{,}24 \cdot 10^{-5}$
Метан, CH_4	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$7{,}75 \cdot 10^{-5}$
Криптон, Kr	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	$3{,}30 \cdot 10^{-4}$
Закись азота, N_2O	$5 \cdot 10^{-5}$	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$
Водород, H_2	$5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}48 \cdot 10^{-6}$
Ксенон, Xe	$8{,}6 \cdot 10^{-6}$	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$

Вследствие того, что воздух имеет меньшую вязкость, он перемешивается быстрее и лучше, чем морская вода. Концентрация основных атмосферных компонентов практически постоянна. Концентрации некоторых других компонентов, таких, как озон, O_3, образующийся под действием ультрафиолетового излучения, и примеси SO_2, NO_3, I_2, CO, NH_3, появляющиеся вследствие загрязнения атмосферы человеком, могут заметно изменяться по величине. Грозы вызывают образование озона и окислов азота, но количества возникающих таким образом соединений слишком малы, чтобы их учитывать в химии моря. Образование органических молекул из неорганиче-

ских составляющих под действием электрических разрядов могло играть заметную роль в происхождении жизни в морях (см. часть IV).

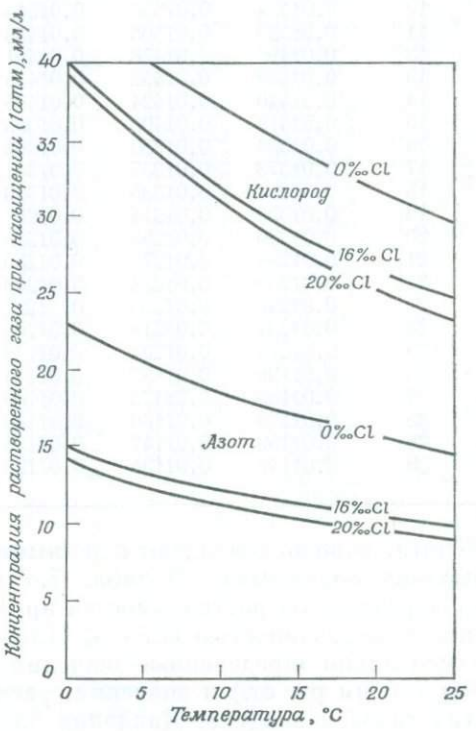
Хотя несомненные доказательства того, что это происходило на самом деле, отсутствуют, обычно принято считать, что вследствие циркуляции вод в океанах и в результате адвективных и диффузионных процессов все разновидности морских вод в течение некоторого периода в своей истории оказывались на поверхности моря. Они находились в условиях равновесия с газами атмосферы; концентрация растворенных атмосферных газов в этих водах изменилась впоследствии под действием происходящих в море процессов.

2. АЗОТ И БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Азот и такие благородные газы, как аргон, отличаются высокой химической инертностью. Они служат отправным пунктом при обсуждении вопроса о растворимости газов в морской воде, поскольку процесс их растворения не осложняется химическими реакциями (как в случае CO_2) и не зависит от биологических явлений (как в случае O_2). Равновесная растворимость газа в жидкости выражается законом Генри:

$$m_g = Cp_g, \qquad (7.1)$$

где m — моляльная концентрация газа в растворе, C — константа и p_g — парциальное давление газа над раствором. Другими словами, растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна величине его парциального давления в газовой фазе. Так же как закон Рауля для растворителя (1.1) строго выполняется только в идеальном растворе, закон Генри для растворенного вещества применим лишь к идеальным или очень разбавленным растворам. Однако для многих газов отклонения от закона Генри невелики, и при давлениях до 1 атм этот закон выполняется с точностью до 1—3%. При повышении давления отклонения от закона Генри становятся более значительными, достигая десяти и более процентов при 100 атм [42, 28]. Растворимость газов в отличие от растворимости большинства электролитов увеличивается при понижении температуры (табл. 7.2 и фиг. 7.1). В водных растворах электролитов с повышением концентрации или солености раствора растворимость газов уменьшается (табл. 7.2 и фиг. 7.1). Причины этих явлений и скорости растворения газов будут рассмотрены в гл. 11. Здесь же мы коснемся лишь вопроса о концентрациях растворенных газов в море.



Ф и г. 7.1. Растворимость основных атмосферных газов в морской воде.

(При построении кривых использовались устаревшие данные, поэтому они только приблизительно совпадают с современными результатами, приведенными в табл. 7.2 и 7.6.)

Наиболее современные подробные исследования растворимости N_2 (табл. 7.2) и Ar (табл. 7.3) в морской воде были проведены Дугласом [26]. Полученные им величины несколько ниже более ранних данных Рейкестро и Эммеля для азота, а результаты для аргона, плохо согласуясь с данными

Таблица 7.2

Растворимость азота в морской воде, мл N_2/мл H_2O, при нормальных условиях [26]

Температура, °С	Содержание хлора, ‰						
	15	16	17	18	19	20	21
0	0,01931	0,01904	0,01877	0,01850	0,01824	0,01797	0,01770
1	0,01866	0,01860	0,01835	0,01809	0,01783	0,01758	0,01732
2	0,01845	0,01820	0,01795	0,01770	0,01745	0,01720	0,01696
3	0,01804	0,01780	0,01756	0,01732	0,01708	0,01684	0,01660
4	0,01766	0,01742	0,01719	0,01696	0,01673	0,01650	0,01626
5	0,01727	0,01705	0,01683	0,01661	0,01639	0,01616	0,01594
6	0,01691	0,01669	0,01648	0,01627	0,01606	0,01584	0,01563
7	0,01656	0,01635	0,01615	0,01595	0,01574	0,01554	0,01533
8	0,01622	0,01602	0,01582	0,01562	0,01542	0,01522	0,01502
9	0,01587	0,01568	0,01549	0,01530	0,01511	0,01492	0,01473
10	0,01554	0,01536	0,01518	0,01500	0,01481	0,01463	0,01445
11	0,01523	0,01506	0,01488	0,01471	0,01453	0,01436	0,01418
12	0,01496	0,01478	0,01461	0,01444	0,01426	0,01409	0,01392
13	0,01469	0,01452	0,01435	0,01418	0,01401	0,01384	0,01367
14	0,01440	0,01424	0,01408	0,01392	0,01376	0,01360	0,01344
15	0,01419	0,01403	0,01386	0,01370	0,01354	0,01338	0,01321
16	0,01396	0,01380	0,01363	0,01346	0,01329	0,01312	0,01295
17	0,01373	0,01357	0,01341	0,01325	0,01309	0,01293	0,01277
18	0,01351	0,01335	0,01319	0,01303	0,01287	0,01271	0,01255
19	0,01329	0,01314	0,01298	0,01282	0,01266	0,01250	0,01235
20	0,01309	0,01293	0,01278	0,01263	0,01248	0,01332	0,01217
21	0,01288	0,01273	0,01259	0,01244	0,01229	0,01214	0,01199
22	0,01268	0,01254	0,01240	0,01226	0,01211	0,01197	0,01183
23	0,01249	0,01235	0,01222	0,01208	0,01194	0,01180	0,01166
24	0,01231	0,01218	0,01205	0,01192	0,01179	0,01165	0,01152
25	0,01214	0,01202	0,01189	0,01176	0,01164	0,01151	0,01138
26	0,01199	0,01187	0,01174	0,01162	0,01150	0,01137	0,01125
27	0,01185	0,01173	0,01160	0,01148	0,01136	0,01124	0,01112
28	0,01173	0,01160	0,01148	0,01136	0,01124	0,01112	0,01100
29	0,01159	0,01147	0,01135	0,01124	0,01112	0,01101	0,01089
30	0,01146	0,01134	0,01123	0,01111	0,01100	0,01088	0,01077

Кёнига, хорошо совпадают с данными Рейкестро и Эммеля [56, 57] при более высоких соленостях. В табл. 7.4 представлены результаты Кёнига [43] по определению растворимостей аргона и других благородных газов в морской воде с соленостью 34,54‰. Для каждого газа в таблице приведены экспериментально определенные значения растворимости чистого газа (при давлении 760 мм рт. ст.) и значения, рассчитанные в соответствии с давлениями этих газов в воздухе. Давления благородных газов в воздухе составляют: для гелия $5{,}24 \cdot 10^{-6}$, для неона $1{,}82 \cdot 10^{-5}$, для аргона $9{,}35 \cdot 10^{-3}$, для криптона $1{,}14 \cdot 10^{-6}$ и для ксенона $8{,}6 \cdot 10^{-8}$ атм.

Имея в виду химическую и биологическую инертность азота, следовало бы ожидать, что концентрация N_2 в морях должна оставаться относительно неизменной. Рейкестро и Эммель [56, 57] обнаружили, что концентрация азота в водах Атлантического океана составляет 101—108% ее значения при насыщении воздухом, в то время как, по данным Хамма и Томпсона [36], аналогичная величина для суммы $N_2 + Ar$ в водах Тихого океана изменяется в пределах 91—102%. В работе [19] также было отмечено, что пробы морской воды систематически пересыщены азотом примерно на 2%. Эти колебания хотя бы отчасти могут быть отнесены на счет колебаний температуры и барометрического давления [13]. Одна из возможных причин, вызывающих изменение содержания азота в морской воде, которая рассматривается в работах [60, 72], состоит в том, что азот может накапливаться и выделяться организмами. Бенсон и Паркер [1, 2] пытались непосредственно подтвердить эти

Таблица 7.3

Растворимость аргона в морской воде, мл Ar/мл H_2O, при нормальных условиях [26]

T, °C	Содержание хлора, ‰						
	15	16	17	18	19	20	21
0	0,04443	0,04387	0,04331	0,04276	0,04220	0,04165	0,04110
1	0,04326	0,04274	0,04222	0,04170	0,04118	0,04066	0,04014
2	0,04212	0,04164	0,04115	0,04066	0,04017	0,03968	0,03920
3	0,04117	0,04069	0,04021	0,03974	0,03926	0,03878	0,03830
4	0,04022	0,03974	0,03928	0,03882	0,03836	0,03789	0,03742
5	0,03931	0,03885	0,03840	0,03794	0,03748	0,03703	0,03657
6	0,03840	0,03795	0,03751	0,03707	0,03663	0,03618	0,03574
7	0,03752	0,03709	0,03666	0,03623	0,03580	0,03536	0,03494
8	0,03665	0,03624	0,03582	0,03540	0,03500	0,03458	0,03416
9	0,03581	0,03541	0,03502	0,03462	0,03423	0,03383	0,03344
10	0,03504	0,03465	0,03427	0,03389	0,03350	0,03312	0,03273
11	0,03430	0,03393	0,03355	0,03318	0,03281	0,03243	0,03206
12	0,03362	0,03325	0,03288	0,03252	0,03215	0,03178	0,03141
13	0,03295	0,03259	0,03223	0,03187	0,03152	0,03116	0,03080
14	0,03230	0,03195	0,03160	0,03126	0,03092	0,03058	0,03023
15	0,03169	0,03135	0,03102	0,03068	0,03035	0,03002	0,02969
16	0,03112	0,03079	0,03046	0,03013	0,02980	0,02948	0,02915
17	0,03059	0,03025	0,02991	0,02958	0,02924	0,02890	0,02856
18	0,03001	0,02970	0,02938	0,02908	0,02876	0,02846	0,02815
19	0,02949	0,02919	0,02889	0,02858	0,02828	0,02799	0,02768
20	0,02900	0,02870	0,02840	0,02811	0,02782	0,02751	0,02722
21	0,02851	0,02822	0,02793	0,02763	0,02734	0,02706	0,02677
22	0,02806	0,02776	0,02748	0,02718	0,02690	0,02661	0,02632
23	0,02760	0,02732	0,02703	0,02674	0,02645	0,02617	0,02589
24	0,02717	0,02689	0,02661	0,02633	0,02605	0,02576	0,02549
25	0,02675	0,02648	0,02620	0,02593	0,02566	0,02538	0,02511
26	0,02636	0,02608	0,02582	0,02554	0,02527	0,02500	0,02474
27	0,02597	0,02570	0,02544	0,02518	0,02492	0,02466	0,02440
28	0,02560	0,02534	0,02509	0,02483	0,02458	0,02432	0,02407
29	0,02521	0,02496	0,02472	0,02447	0,02422	0,02398	0,02373
30	0,02485	0,02461	0,02437	0,02414	0,02390	0,02366	0,02343

Таблица 7.4

Растворимость благородных газов в морской воде, мл газа при нормальных условиях/кг морской воды [73]

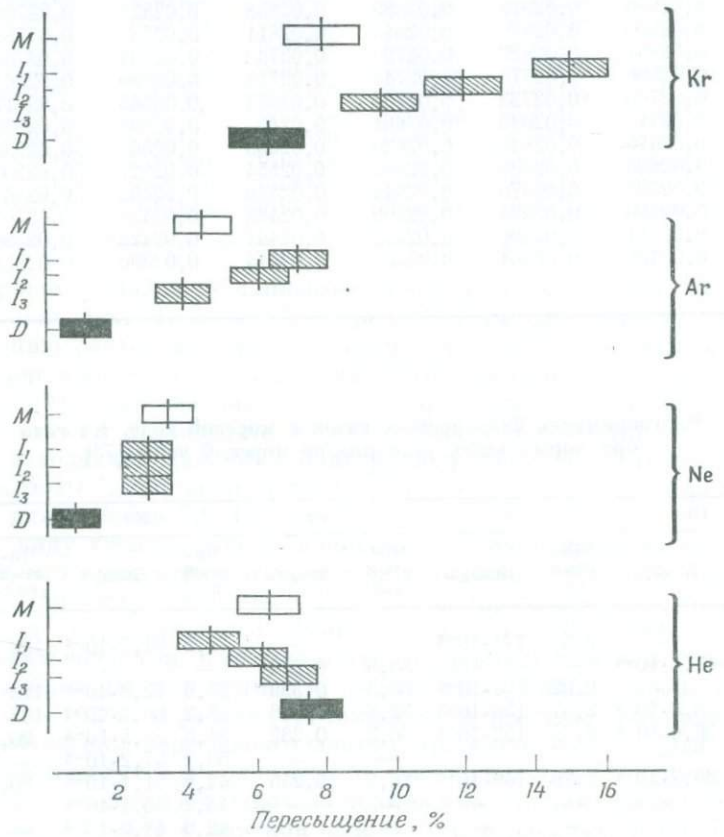
T, °C	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
	Чистый газ	Воздух	Чистый газ	Воздух	Чистый газ	Воздух	Чистый газ	Воздух	Чистый газ	Воздух
0	—	—	9,37	$171 \cdot 10^{-6}$	—	—	71,5	$81{,}5 \cdot 10^{-6}$	136	$11{,}70 \cdot 10^{-6}$
1	7,91	$41{,}4 \cdot 10^{-6}$	—	—	38,5	0,359	—	—	—	—
5	—	—	9,02	$164 \cdot 10^{-6}$	35,3	0,329	63,9	$72{,}8 \cdot 10^{-6}$	115	$9{,}89 \cdot 10^{-6}$
10	7,40	$38{,}8 \cdot 10^{-6}$	8,67	$158 \cdot 10^{-6}$	32,8	0,306	58,2	$66{,}3 \cdot 10^{-6}$	103	$8{,}86 \cdot 10^{-6}$
15	6,95	$36{,}4 \cdot 10^{-6}$	8,35	$152 \cdot 10^{-6}$	30,2	0,282	51,6	$58{,}5 \cdot 10^{-6}$	90,0	$7{,}74 \cdot 10^{-6}$
17,5	—	—	—	—	—	—	50,2	$57{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	—
20	7,00	$36{,}7 \cdot 10^{-6}$	8,20	$149 \cdot 10^{-6}$	26,3	0,245	44,8	$51{,}1 \cdot 10^{-6}$	80,0	$6{,}88 \cdot 10^{-6}$
22,8	—	—	—	—	—	—	44,2	$50{,}4 \cdot 10^{-6}$	—	—
24	—	—	—	—	—	—	42,9	$48{,}9 \cdot 10^{-6}$	—	—
25	—	—	8,07	$147 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	70,2	$6{,}04 \cdot 10^{-6}$

Таблица 7.5

Концентрация благородных газов ($см^3/л$) в водах Тихого океана [7]

T, °C	Глубина, м	He	Ne	Ar	Kr	Xe
23,4	6	$4{,}17 \cdot 10^{-5}$	$1{,}65 \cdot 10^{-4}$	$2{,}64 \cdot 10^{-1}$	$5{,}8 \cdot 10^{-5}$	
23,4	45	4,10	1,64	2,62	5,7	$(7{,}7 \cdot 10^{-6})$
17,4	244	4,32	1,74	2,98	6,6	
4,2	981	4,60	1,87	3,60	8,5	$(4{,}4 \cdot 10^{-6})$
3,0	1477	4,58	1,91	3,78	9,0	$(3{,}7 \cdot 10^{-6})$
2,2	1978	4,57	1,93	3,76	9,0	$(12{,}5 \cdot 10^{-6})$
2,1	2021	4,60	1,91	3,92	9,6	
1,8	2520	4,07	1,67	3,38	8,2	
1,8	3517	4,55	1,93	3,90	9,7	$(11{,}0 \cdot 10^{-6})$

предположения путем измерения отношения N_2/Ar в водах Атлантического океана. Наблюдавшиеся ими отношения отличались всего на 1% от тех, которые следовало бы ожидать от простого растворения воздуха в морской воде. Однако Ричардс и Бенсон [62] отмечают значительное увеличение отношения N_2/Ar в глубинных анаэробных водах желоба Кариако и Драмсфиорда. Предполагая, что аргон биологически инертен, эти исследователи считают, что избыток азота сверх того количества, которое должно было бы находиться в морской воде за счет поступления из атмосферы, появляется при разрушении органического вещества.



Фиг. 7.2. Избыточное содержание благородных газов в водах Тихого океана [7].
M — смешанный слой; I_1, I_2, I_3 — промежуточные слои; D — глубинные воды.

Мазор, Вассербург и Крейг [46] на основании изучения содержания He, Ne, Ar, Kr и Xe в водах южной части Тихого океана пришли к заключению, что в пределах ±10% концентрация этих газов в морской воде, за исключением He, соответствует значениям, которые следует ожидать при растворении их из атмосферы. Подобные результаты были получены Кёнигом с сотрудниками [43]. В табл. 7.5 приведены данные масс-спектрометрических измерений содержания газов в пробах тихоокеанских вод, отобранных вблизи калифорнийского побережья. Содержания He более высокие, чем можно было бы предполагать, исходя из содержаний других благородных газов. В отличие от более ранних результатов [46] концентрации оказываются *не* теми, которые должны были бы наблюдаться при условии термодинамического равновесия; более того, пересыщение отмечается в среднем для всех газов и на всех глубинах (фиг. 7.2). Следовательно, концентрации газов должны изменяться при таких физических процессах, происходящих в океанах, как диффузия и адвекция. Пересыщение газом смешанного поверхностного слоя воды может быть вызвано каким-либо одним фактором или совместным действием различных факторов, к которым относятся высокое атмосферное давление в период растворения газа из атмосферы, влияние температуры и процесса образования газовых пузырьков и т. д. Воды средних глубин, по-видимому, более пригодны для теоретического анализа, и наблюдаемые максимумы насыщения могут быть количественно описаны при помощи дифференциального уравнения. Это уравнение аналогично тому, которое применялось при описании распределения температуры в вертикальном разрезе океана [78] и которое учитывает диффузию и адвекцию.

В поверхностных и глубинных водах южной части Тихого океана были обнаружены также окислы азота [18].

3. КИСЛОРОД

Приведенные в литературе значения растворимости кислорода довольно плохо согласуются между собой, и эти расхождения заставили Грина [34] исследовать равновесную растворимость O_2 в морской воде при 1 атм как функцию температуры и солености (табл. 7.6). (Диссертационная работа

Таблица 7.6

Растворимость кислорода в морской воде (в мл на 1 л морской воды; содержание O_2 в сухом воздухе равно 0,2094 мольной доли) [34]

Температура, °С	Содержание хлора, ‰						
	0	5	10	15	20	25	30
5	10,35	9,72	9,11	8,56	8,03	7,52	7,07
10	9,08	8,54	8,04	7,57	7,13	6,73	6,34
15	7,20	6,83	6,47	6,11	5,80	5,48	5,20
20	6,53	6,18	5,88	5,56	5,29	5,02	4,76
25	5,95	5,65	5,38	5,11	4,84	4,61	4,38
30	5,49	5,23	4,97	4,71	4,49	4,25	4,04
35	5,12	4,85	4,61	4,38	4,18	3,97	3,76

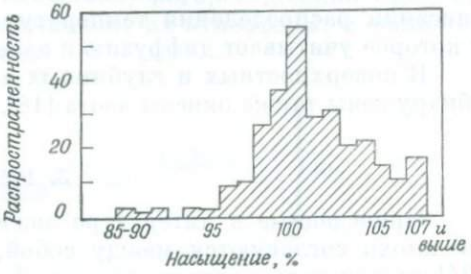
Грина недавно была опубликована им совместно с Карритом [35].) Растворимость кислорода можно грубо сопоставить с растворимостью аргона (табл. 7.3), так как в случае O_2 повторяется та же тенденция, т. е. его растворимость уменьшается при повышении температуры и росте концентрации солей.

Концентрация растворенного кислорода в океанах очень непостоянна. Однако кислород играет важную роль в биологических процессах, благодаря чему изучению концентрации кислорода посвящено большое количество

исследований. Несмотря на очень изменчивую природу распределения концентраций кислорода, можно сделать некоторые полезные обобщения относительно его содержания в морях. Для этой цели полезно выделить четыре области на вертикальной колонке воды (фиг. 7.3). В слое, находящемся около поверхности моря и хорошо перемешиваемом действием ветра и другими процессами, концентрация кислорода остается довольно постоянной вплоть до зоны термоклина. Величина концентрации кислорода приближается к ее значению при насыщении (фиг. 7.4), которое достигается на поверхности раздела море — воздух при температуре и барометрическом давлении окружающей среды. Если в рассматриваемой колонке воды перемешивание относительно невелико, то приповерхностный максимум концентрации растворенного O_2, обусловленный выделением кислорода при фотосинтезе (гл. 9), как правило, наблюдается примерно на первых пятидесяти метрах. Некоторые процессы, происходящие в море ниже зоны фотосинтеза, например обычный процесс

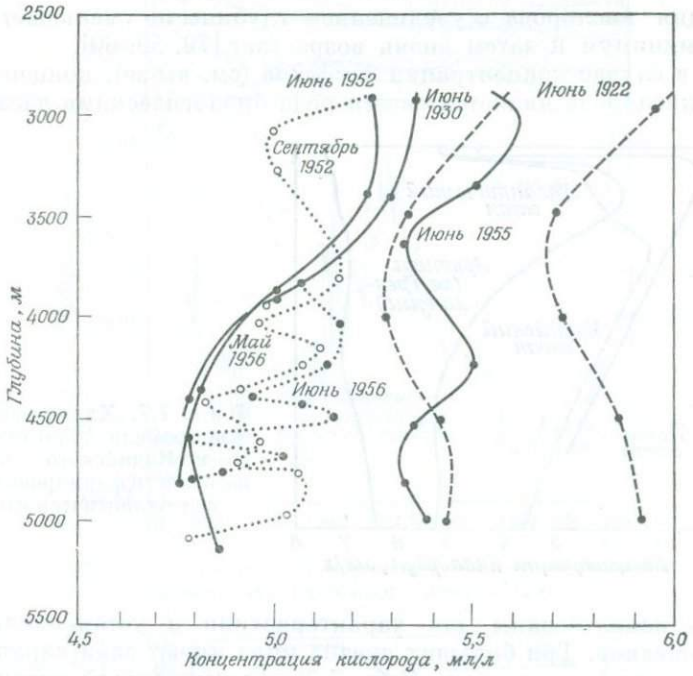


Фиг. 7.3. Изменение содержания растворенного кислорода в различных условиях (схема).

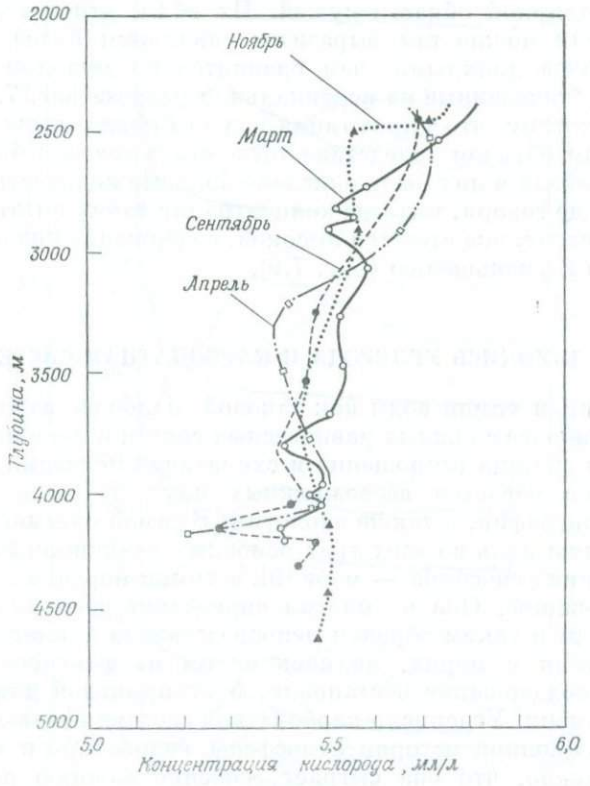


Фиг. 7.4. Насыщение кислородом вод Южного Атлантического океана [59, 60].

окисления органического вещества, приводят к понижению содержания кислорода. В таких районах, как тропическая зона северной части Тихого океана, где наблюдаются повышенные концентрации органических веществ и (или) воды имеют более высокую температуру (что способствует большей интенсивности процесса окисления), градиент уменьшения концентрации кислорода может достигать 1 мл/л на 1 метр. В тех же районах, где воды бедны органическим веществом и имеют более низкую температуру, как в районе Атлантической конвергенции, указанный градиент может не достигать и 1 мл/л на 1 метр [59, 60]. Внутри этой зоны вертикального разреза на кислородном профиле, по-видимому, можно отметить некоторые более тонкие структурные особенности, которые выражаются в существовании ряда максимумов и минимумов (фиг. 7.5 и 7.6), и, кроме того, профиль может изменяться от года к году (фиг. 7.5) и даже от месяца к месяцу (фиг. 7.6). Если бы воды океанов не перемешивались, следовало бы ожидать постепенного уменьшения концентрации O_2 с глубиной и отсутствия на больших глубинах как растворенного кислорода, так и процессов жизнедеятельности. Это и отмечается для некоторых областей с застойной обстановкой (фиг. 7.3) [59, 60], но такие случаи являются скорее исключением, чем правилом. В нижней зоне основных океанов Земли происходит перемещение огромных масс свежих, обогащенных растворенным кислородом, холодных и поэтому более тяжелых вод, которые притекают из полярных областей [70]. Поэтому



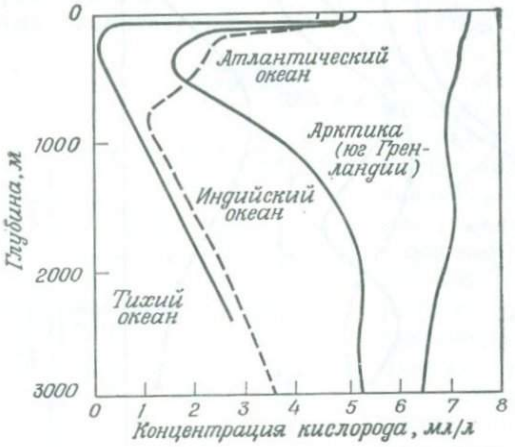
Ф иг. 7.5. Годичные колебания кислородного профиля в водах Бискайского залива [17].



Ф и г. 7.6. Месячные колебания кислородного профиля в водах Бискайского залива, 1958 г. [17].

концентрация кислорода с увеличением глубины не уменьшается, а проходит через минимум и затем вновь возрастает [79, 59, 60].

Как и в случае концентрации фосфатов (см. выше), концентрация растворенного кислорода является своего рода биологическими часами, которые

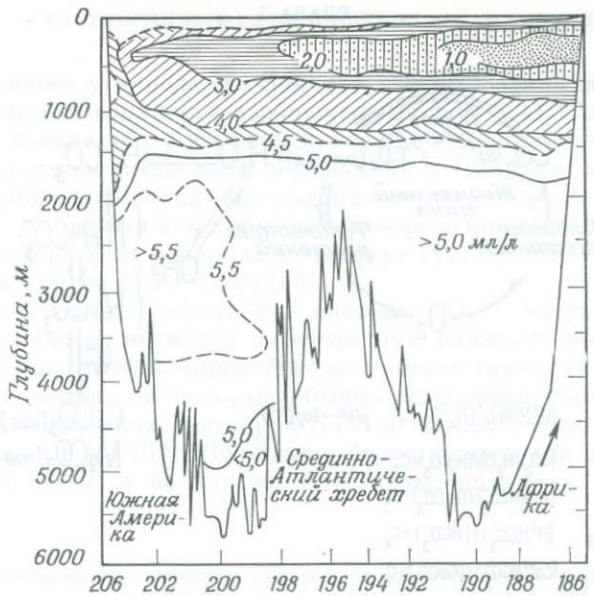


Фиг. 7.7. Характерные кислородные профили Атлантического, Тихого и Индийского океанов, а также области формирования глубинных вод Атлантического океана [24].

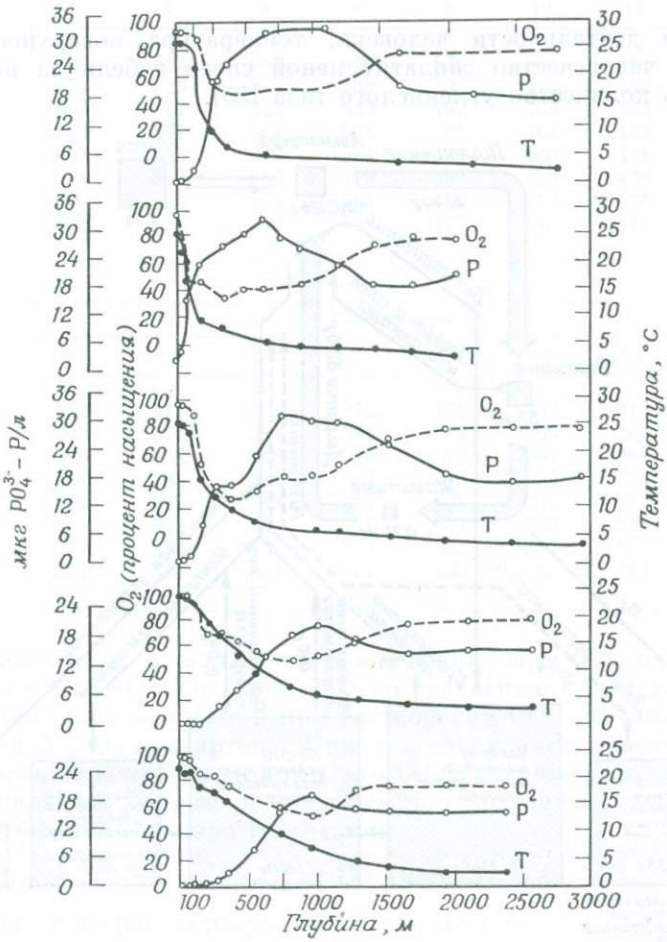
могут быть использованы для характеристики и установления возраста отдельных океанов. Три больших океана мира имеют свои характерные профили раствор нного кислорода (фиг. 7.7). Атлантический океан пользуется притоком свежей, холодной, богатой кислородом воды из обеих полярных областей, тогда как Тихий и особенно Индийский океаны с северной стороны отделены от полярной области сушей. Их воды, относительно обедненные кислородом, если можно так выразится, являются более старыми, более усталыми и более дряхлыми, чем сравнительно молодые воды Атлантического океана (показанные на вертикальном разрезе фиг. 7.8). Это происходит не только потому, что циркуляция вод там оказывается менее интенсивной, но главным образом вследствие того, что в течение более длительного промежутка времени в них было окислено большее количество органического вещества. Вообще говоря, там, где концентрация таких питательных веществ, как фосфат и нитрат, оказывается высокой, содержание кислорода обнаруживает тенденцию к уменьшению (фиг. 7.9).

4. ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА И КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА

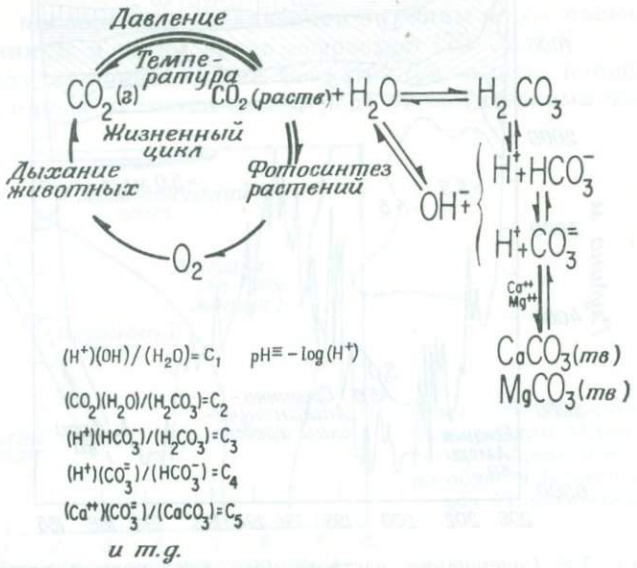
За исключением химии воды как таковой, наиболее важной и, несомненно, одной из наиболее сложных равновесных систем в море является углекисло-карбонатная система (упрощенно и схематично показанная на фиг. 7.10). Ее исследование касается всевозможных наук о Земле — метеорологии, геологии океанографии, а также экологии. В самой океанографии эта система играет важную роль во всех трех основных реакционных зонах океанов: во взаимодействии атмосфера — море [9], в химии морской воды и в накоплении морских осадков. Она во многом определяет регулирование величины pH морской воды и таким образом непосредственно влияет на многие химические равновесия в морях, являясь одним из факторов, ответственных за создание и поддержание обстановки, благоприятной для возникновения и сохранения жизни. Углекисло-карбонатная система главным образом участвовала в эволюционной истории атмосферы, гидросферы и литосферы нашей планеты. Возможно, что она сыграет особенно важную роль в будущем: существует явная опасность того, что, если океаны окажутся не в состоянии поглотить избыток CO_2 в атмосфере, который все увеличивается



Ф и г. 7.8. Содержание растворенного кислорода в разрезе Южного Атлантического океана [24].

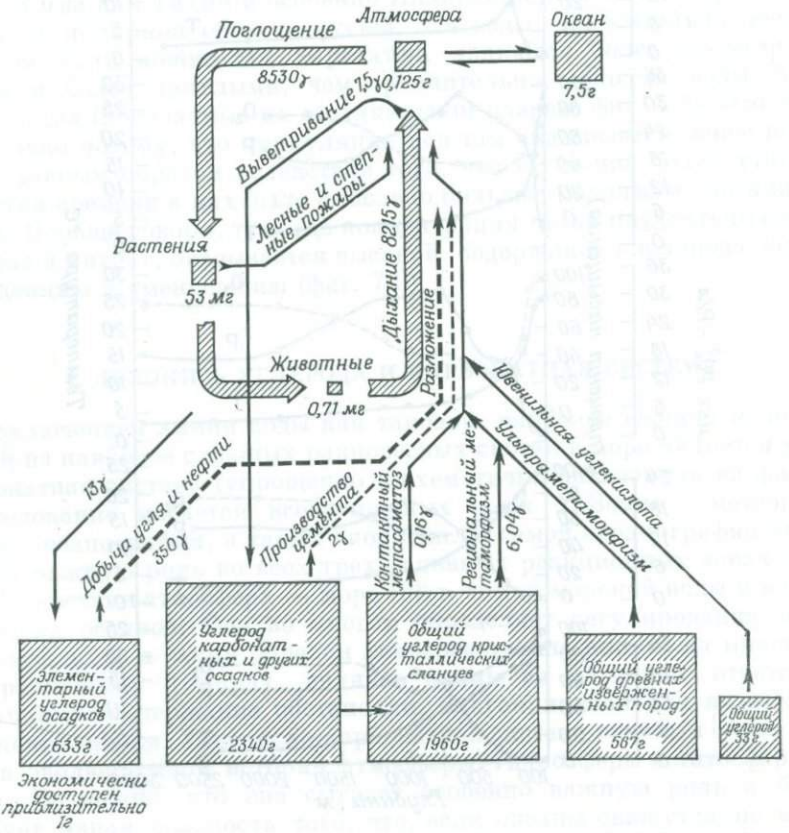


Ф и г. 7.9. Обратная связь между концентрациями фосфатов и растворенного кислорода в морской воде [65].



Ф и г. 7.10. Углекисло-карбонатная система.

в результате деятельности человека, температура поверхности планеты возрастет и человечество заплатит ценой своей гибели за неспособность регулировать количество углекислого газа [55].



Ф и г. 7.11. Распределение углерода и углеродные циклы Земли [24].

Распределение углерода на Земле в весовых единицах на квадратный сантиметр земной поверхности изображено на фиг. 7.11. Содержание углерода в океанах, показанное в верхнем правом углу, составляет 0,20 г/см² неорганического углерода выше зоны термоклина и 7,25 г/см² ниже ее. Содержание растворенного в морской воде органического углерода достигает примерно 0,533 г/см², в то время как в морской биосфере оно составляет 0,002 г/см²— меньше, чем содержание углерода в биосфере суши (0,06 г/см²) и значительно меньше, чем в гумусе (0,19 г/см²) [69].

Данные по составу двухфазной системы CO_2 — чистая вода приведены в обзоре [76], однако, несмотря на очевидную важность вопроса о растворимости углекислого газа в морской воде, соответствующих данных, по-видимому, нет. Значения, на которые обычно ссылаются (табл. 7.7), основаны на давних исследованиях растворов NaCl и, видимо, несколько выше значений для морской воды [69]. Возможно, более надежными данными, но вновь для растворов NaCl, а не для морской воды, являются константы закона

Таблица 7.7

Растворимость двуокиси углерода в искусственной морской воде при нормальных условиях, (моль/л)·10⁻⁴ [63]

Cl, ‰	Температура, °C							
	0	2	4	6	8	10	12	14
0	770	712	662	619	576	536	502	472·10⁻⁴
15	674	623	578	538	504	472	442	416
16	667	617	573	533	499	468	438	413
17	660	611	567	528	495	464	434	410
18	653	605	562	524	490	460	431	406
19	646	599	557	519	486	456	428	403
20	640	593	551	514	482	452	424	400
21	633	587	546	509	477	448	421	396

Cl, ‰	Температура, °C							
	16	18	20	22	24	26	28	30
0	442	417	394	372	351	332	314	299·10⁻⁴
15	393	371	351	331	314	299	284	270
16	390	368	348	329	312	297	281	268
17	387	365	346	327	310	294	279	266
18	384	362	343	324	307	292	277	264
19	381	359	340	321	304	289	275	262
20	377	356	337	319	302	287	273	260
21	374	354	335	317	300	285	271	258

Генри, приведенные в табл. А.17 приложения. При 0° С и 20‰ *Cl* в 1 л растворяется 1434 мл CO_2 (табл. 7.7) по сравнению с 19 мл N_2 (табл. 7.2), а отклонения от закона Генри при растворении CO_2 значительнее, чем при растворении N_2, O_2 или аргона. Причина различного поведения этих газов при растворении заключается в том, что CO_2 в отличие от других газов атмосферы не является химически инертным по отношению к воде; кроме обычного и неизбежного явления гидратации

$$CO_2 \rightleftarrows CO_2 \text{ (раств.)}, \tag{7.2}$$

он реагирует с водой, образуя угольную кислоту:

$$CO_2 \text{ (раств.)} + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3, \qquad K = [H_2CO_3]/[CO_2]. \tag{7.3}$$

Эта кислота затем диссоциирует в две стадии:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \qquad K_1' = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]; \tag{7.4}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}, \qquad K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]. \tag{7.5}$$

Стадии растворения (7.2) и (7.3) протекают сравнительно медленно, но стадии ионизации — очень быстро. Относительно равновесия (7.3) ничего не известно, поскольку не существует способа, который давал бы возможность различить CO_2 (раств.) и H_2CO_3. По этой причине (7.3) и (7.4) обычно объединяют в следующее уравнение:

$$CO_2\ (\text{раств.}) + H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \qquad K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2]. \tag{7.6}$$

Термодинамические константы равновесия

$$K_1^\circ = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} \tag{7.7}$$

и

$$K_2^\circ = \frac{a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}}, \tag{7.8}$$

определенные в работах [37, 38] для давления 1 атм, приведены в табл. 7.8, а в табл. 7.9 представлена зависимость константы K_2° при 50° С и 1 атм от ионной силы (в растворах NaCl) с поправкой на гидролиз. Константа K_2° уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Влияние ионной силы

Таблица 7.8

Термодинамические константы диссоциации угольной кислоты при 1 атм

Температура, °С	K_1°	K_2°
0	$2{,}64 \cdot 10^{-7}$	$2{,}36 \cdot 10^{-11}$
5	3,04	2,77
10	3,44	3,27
15	3,81	3,71
20	4,16	4,20
25	4,44	4,69
30	4,71	5,13

Таблица 7.9

Зависимость второй термодинамической константы диссоциации угольной кислоты от ионной силы водных растворов NaCl при 50° С и 1 атм

I	K_2°
0,029	$6{,}68 \cdot 10^{-11}$
0,058	6,65
0,083	6,50
0,112	6,47
0,131	6,44

ослабляется с понижением температуры. Если перейти от активностей к концентрациям, то из K_1° и K_2°, а также из приведенных в табл. А.15 коэффициентов активности можно рассчитать константы K_1 и K_2. Океанографы обычно пользуются смешанными константами, которые определяются следующими выражениями:

$$K_1'' \equiv a_{H^+}[HCO_3^-]/a_{CO_2}, \tag{7.9}$$

$$K_2'' \equiv a_{H^+}[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]. \tag{7.10}$$

В своей диссертации Лайман [45] вводит третью константу:

$$K_L'' = K_1''(p/p_0)(\alpha_0/\alpha), \tag{7.11}$$

где p и p_0 — давления паров, а α и α_0 — коэффициенты растворимости CO_2 (т. е. константы закона Генри) для морской и чистой воды. Его оценки величин $\log K_L''$ и $\log K_2''$ даны в табл. 7.10. Поскольку эти смешанные константы состоят из величин, которые можно непосредственно измерить, они оказываются более удобными для практического применения. Однако возникающая при этом излишняя путаница — слишком дорогая плата за это удобство.

Таблица 7.10

Кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты в морской воде

Cl, ‰	Температура, °C						
	0	5	10	15	20	25	30
	$-\log K_L''$						
0	6,58	6,52	6,47	6,42	6,38	6,35	6,33
1	6,47	6,42	6,37	6,33	6,29	6,26	6,24
4	6,36	6,32	6,28	6,24	6,21	6,18	6,16
9	6,27	6,23	6,19	6,15	6,13	6,10	6,08
16	6,18	6,14	6,11	6,07	6,05	6,03	6,01
17	6,17	6,13	6,10	6,06	6,04	6,02	6,00
18	6,16	6,12	6,09	6,06	6,03	6,01	5,99
19	6,15	6,11	6,08	6,05	6,02	6,00	5,98
20	6,14	6,10	6,07	6,04	6,01	5,99	5,97
21	6,13	6,09	6,06	6,03	6,00	5,98	5,96
25	6,09	6,05	6,02	6,00	5,97	5,95	5,93
	$-\log K_2''$						
0	10,62	10,55	10,49	10,43	10,38	10,33	10,29
1	10,06	9,99	9,93	9,87	9,81	9,76	9,71
4	9,78	9,72	9,67	9,61	9,54	9,49	9,43
9	9,64	9,58	9,52	9,46	9,40	9,34	9,27
16	9,46	9,40	9,35	9,29	9,23	9,17	9,10
17	9,44	9,38	9,32	9,27	9,21	9,15	9,08
18	9,42	9,36	9,30	9,25	9,19	9,12	9,06
19	9,40	9,34	9,28	9,23	9,17	9,10	9,02
20	9,38	9,32	9,26	9,21	9,15	9,08	9,01
21	9,36	9,30	9,25	9,19	9,13	9,06	8,98
25	9,29	9,23	9,17	9,11	9,05	8,98	8,91

Недавно полученные Дугласом [27] значения растворимости окиси углерода в морской воде приведены в табл. А.20.

Наиболее простым способом расшифровки свойств системы CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} является исследование диаграмм такого типа, как представленная на фиг. 7.12. На этой диаграмме содержание каждой из форм неорганических соединений углерода (в процентах от его общего количества) представлено кривыми как функцией величины pH. Константы диссоциации угольной кислоты уменьшаются при повышении ионной силы раствора (табл. 7.9), поэтому при переходе от чистой воды к морской кривые, изображенные на фиг. 7.12, смещаются влево. На такой диаграмме мы можем с одного взгляда определить, какая из форм оказывается наиболее важной при значениях pH морской воды, и ясно, что этой формой является бикарбонатный ион HCO_3^-. При самых низких значениях pH океанографической шкалы (pH = 7) более 80% углерода находится в форме HCO_3^-, остальное приходится на долю CO_2. На противоположном краю океанографической шкалы при pH, равном 8,5, также более 80% углерода присутствует в форме аниона HCO_3^-, но остальная его часть почти целиком представлена анионом CO_3^{2-}.

В [22] была опубликована серия графиков зависимости «щелочности» от общего содержания карбонатного углерода при различных значениях pH и концентраций HCO_3^- и CO_3^{2-} и различных давлениях CO_2.

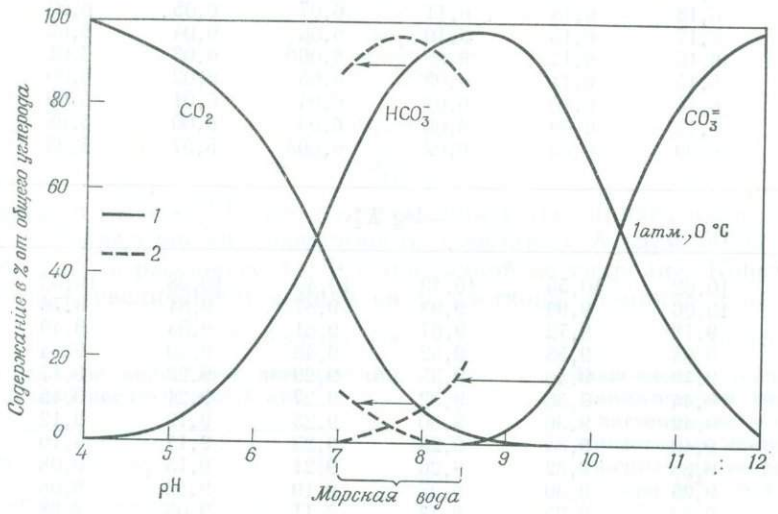
При повышении температуры возрастает как K_1°, так и K_2°. Повышение температуры вызывает смещение кривых, изображенных на фиг. 7.12, вправо. Однако, поскольку температура в то же время оказывает сильное влияние

на сдвиг равновесия (7.2) влево, общее содержание неорганического углерода в растворе с ростом температуры уменьшается.

Наложение гидростатического давления, как мы могли видеть, благоприятствует смещению равновесия химической системы в сторону образования веществ, имеющих меньший объем, при этом изменение константы равновесия описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{c,\,T} = \frac{-\Delta V^\circ}{RT}, \qquad (7.12)$$

где ΔV° — изменение парциального моляльного объема. Сдвиг химических равновесий под действием давления происходит в сторону перехода вещества



Ф и г. 7.12. Распределение форм углерода в системе CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} для чистой и морской воды в зависимости от величины pH при 1 атм.
1 — чистая вода; *2* — морская вода.

в конденсированную фазу и в направлении образования форм с более высоким зарядом, поэтому в море при повышении давления равновесия (7.2), (7.4) и (7.5) смещаются вправо. Для равновесий (7.4) и (7.5) значения ΔV° составляют соответственно —25,4 см³/моль и —25,6 см³/моль [25].

Таблица 7.11

Влияние давления на диссоциацию угольной кислоты в морской воде при 22 °С

	1 атм	1000 кг/см²
$-\log K_1'$	5,89	5,55
$-\log K_2$	9,49	9,19
$-\log K_D''$	6,00	5,66
$-\log K_2''$	9,13	8,93

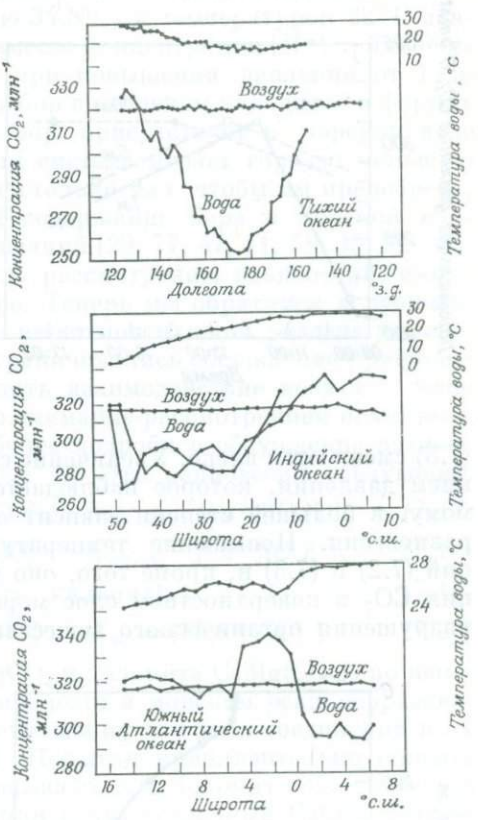
Значения величин логарифмов K_1', K_2, K_D'', K_2'', где K_D — смешанная константа, подобная вышеупомянутым и описываемая выражением

$$K_D'' \equiv \frac{a_{H^+}[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad (7.13)$$

для морской воды, имеющей хлоридность 20‰ и находящейся при температуре 22° С, приведены в табл. 7.11 [25]. Изменения величины pH морской воды с давлением могут быть обусловлены указанными смещениями равновесий, а также увеличением степени диссоциации $CaCO_3$ и $MgCO_3$, влиянием сульфатов и некоторым вкладом от борной кислоты — слабого электролита, относящегося к второстепенным компонентам морской воды [12]. Действие

давления на диссоциацию угольной и борной кислот было изучено сравнительно недавно [20]. Более ранние расчеты показывали, что для морской воды, имеющей на поверхности pH, равное 7,5, на глубине 1000 м величина pH уменьшается на 0,035 единицы, в то время как для поверхностной воды с pH, равным 8,5, соответствующее возрастание pH на 100 м составляет 0,020 единицы. Эти расчеты были подвергнуты критике Питковичем [51], который отмечал, что они основаны на слишком больших упрощениях, а недавние измерения зависимости диссоциации угольной кислоты от давления [21] показали, что изменения pH оказываются более значительными, что особенно заметно в области более высоких значений pH.

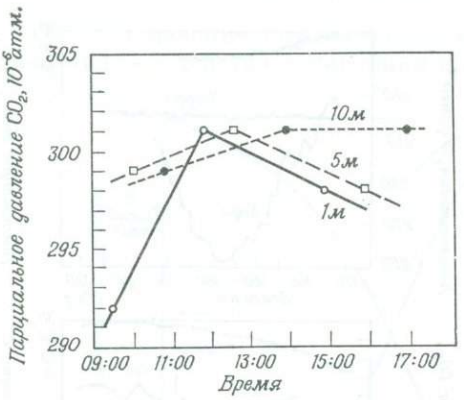
На фиг. 7.13 показаны кривые для воздушно-равновесной концентрации углекислого газа в приповерхностной морской воде, которая определяется равновесием морской воды с содержащимся внутри нее объемом воздуха. Здесь же для сравнения приведены измеренные на месте содержания CO_2 в атмосфере для тех же районов Тихого, Индийского и Атлантического океанов. Воды Тихого океана заметно недосыщены углекислым газом, а воды Индийского океана в прилегающих к экватору районах пересыщены им. Более ранними исследованиями было установлено существование области с повышенной концентрацией CO_2 по отношению к концентрации, равновесной с атмосферным воздухом, в экваториальной зоне Тихого океана вблизи побережья Южной Америки, тогда как в остальных областях концентрация CO_2 близка к той, которую следовало бы ожидать, исходя из предположения о равновесии с атмосферой [41]. Содержание CO_2 в приповерхностных водах по отношению к содержанию углекислоты в атмосфере над морем редко бывает равновесным.



Фиг. 7.13. Воздушно-равновесная концентрация растворенного CO_2 в поверхностных водах [75].

В дополнение к данным о недосыщении и пересыщении морской воды, приведенным на фиг. 7.13, отметим, например, что предполагаемая температурная корреляция для концентрации CO_2 отсутствует. Хотя CO_2 лучше растворяется в холодной воде, содержание растворенного CO_2 в водах Индийского океана увеличивается с ростом температуры. Все это говорит о том, что различие между предполагаемым и наблюдаемым содержаниями CO_2 определяется многими одновременно действующими факторами, и одним из них, по-видимому, является малая скорость установления равновесий (7.2) и (7.3) [69]. Поскольку углекислый газ поглощается в процессе фотосинтеза, можно ожидать, что существуют суточные колебания в содержании растворенного CO_2. И они действительно существуют. Но вновь их зависимости очень сложны и могут быть прямо противоположны ожидаемым. При пиковой интенсивности (а не на минимуме) солнечной радиации Такахаси [71] обычно наблюдал максимум содержания CO_2 в приповерхност-

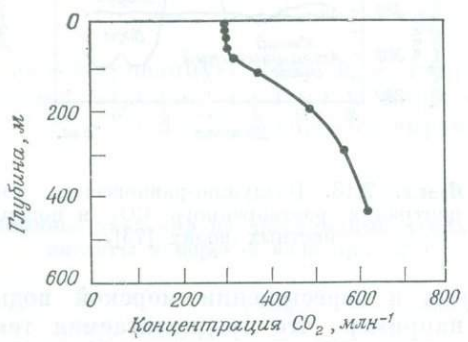
ных водах Атлантического океана (фиг. 7.14). Это, по его мнению, показывает, что физико-химические процессы, зависящие от температуры, могут оказаться более важными, чем процессы фотосинтеза. Рассматриваемые эффекты, как и нагревание воды вследствие солнечной радиации, заметно ослабляются на первых 10 м глубины (фиг. 7.14). Но здесь, как и ранее, четко интерпретировать явление не удается: равновесия (7.4) и (7.5) с повышением температуры сдвигаются вправо, но равновесия (7.2) и, возможно,



Фиг. 7.14. Суточные колебания парциального давления CO_2 в водах Атлантического океана [71].

Парциальное давление двуокиси углерода в воздухе над водой равно $309 \cdot 10^{-6}$ атм (в воздухе, насыщенном водой).

(7.3) смещаются влево. Увеличение содержания растворенного CO_2 с повышением давления, которое наблюдается чаще, чем его уменьшение, по-видимому, в большей степени зависит от скорости процессов, чем от явлений равновесия. Повышение температуры может увеличивать скорость реакций (7.2) и (7.3) и, кроме того, оно может привести к увеличению образования CO_2 в поверхностном слое морской воды за счет ускорения процессов разрушения органического вещества.



Фиг. 7.15. Средние содержания растворенного CO_2 в приповерхностных водах Тихого океана [41].

По-видимому, из всего сказанного можно сделать только тот вывод, что содержание растворенного CO_2 в морской воде представляет собой проблему, заслуживающую того, чтобы на нее было потрачено немало экспериментальных и теоретических усилий, поскольку наши знания в этой области явно недостаточны, а проблема имеет черзвычайно большое значение для экологии нашей планеты в целом и для химической океанографии в частности.

Распределение растворенного CO_2 по вертикали в водах Тихого океана (фиг. 7.15) показывает резкое его увеличение на первых 500 м, обусловленное выделением CO_2 при разрушении погибших организмов и большей растворимостью газа при повышенном давлении.

Система борной кислоты аналогична системе угольной кислоты, а равновесия

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^-, \qquad K_1 = [H^+][H_2BO_3^-]/[H_3BO_3]; \tag{7.14}$$

$$H_2BO_3^- \rightleftarrows H^+ + HBO_3^{2-}, \qquad K_2 = [H^+][HBO_3^{2-}]/[H_2BO_3^-]; \tag{7.15}$$

$$HBO_3^{2-} \rightleftarrows H^+ + BO_3^{3-}, \qquad K_3 = [H^+][BO_3^{3-}]/[HBO_3^{2-}], \tag{7.16}$$

напоминают равновесия (7.4) и (7.5). Значения первой и второй смешанных констант диссоциации борной кислоты даны в табл. А.19. В [21] было показано, что для морской воды с соленостью 34,8‰ и температурой 22° С значения константы K_1 (в которой, однако, вместо концентрации $[H^+]$ применены величины a_{H^+}) возрастают в 1,94 раза при повышении давления от 1 до 654 атм. При значениях pH морской воды бор в основном находится в формах H_3BO_3 и $H_2BO_3^-$. Вследствие того что бор присутствует в морской воде в более низких концентрациях, боратная система играет гораздо меньшую роль, чем карбонатная, но ее вклад не настолько мал, чтобы им пренебречь.

В течение нескольких десятилетий содержание бора в морской воде являлось предметом специальных исследований [29, 77, 47, 11, 58, 39, 32, 48].

Ранее мы уделяли основное внимание рассмотрению равновесий, имеющих отношение к границе воздух — море. Теперь мы обратимся к равновесиям, для которых наибольшее значение имеет поверхность раздела море — твердое вещество (фиг. 7.10). Ранее мы ограничивались обсуждением равновесий, рассчитывая более подробно обсудить взаимодействие воздух — море в гл. 11, так и теперь мы ограничим наше внимание рассмотрением некоторых наиболее важных равновесий, оставив более подробное обсуждение взаимодействий твердое вещество — море до гл. 12. Эти равновесия следующие:

$$CaCO_3 \text{ (тв, кальцит)} \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}, \qquad K_{\text{пр, к}} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]; \tag{7.17}$$

$$CaCO_3 \text{ (тв, арагонит)} \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}, \qquad K_{\text{пр, а}} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]; \tag{7.18}$$

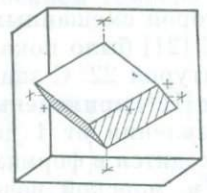
$$CaCO_3 \text{ (тв, арагонит)} \rightleftarrows CaCO_3 \text{ (тв, кальцит)}; \tag{7.19}$$

$$MgCO_3 \text{ (тв)} \rightleftarrows Mg^{2+} + CO_3^{2-}, \qquad K_{\text{пр}} = [Mg^{2+}][CO_3^{2-}]. \tag{7.20}$$

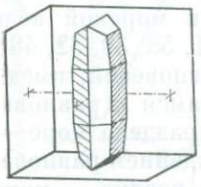
Выпадение карбонатных осадков $MgCO_3$ и доломита $CaMg(CO_3)_2$ по непонятным причинам не играет существенной роли в морском осадкообразовании, несмотря на термодинамические соотношения для этих соединений и их геологическую распространенность [16]. Попытки приблизительно описать такие равновесия теоретически [31] показывают, что доломит должен играть значительную роль при осадкообразовании и что осадочный $CaCO_3$ должен реагировать с морской водой, переходя в доломит. Эти процессы не только редко наблюдаются в природе (Бернер [5], например, описывает доломитизацию рифового известковистого материала), но даже при моделировании морских условий в лаборатории опыты по осаждению $MgCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ не принесли успеха. Между прочим, можно отметить, что растворимость $MgCO_3$ значительно выше растворимости $CaCO_3$: величина $K^\circ_{\text{пр}}$ для $MgCO_3$ (7.20) составляет 10^{-4}, тогда как аналогичная величина для $CaCO_3$ равна 10^{-8} (см. табл. А.13).

Равновесия с участием $CaCO_3$ в морских условиях осложняются существованием двух кристаллических модификаций этого вещества — кальцита и арагонита (фиг. 7.16). Эти две формы невозможно различить с помощью химических методов; они имеют разные свободные энергии образования, а кажущаяся величина произведения растворимости кальцита в морской воде с соленостью 36‰ при температуре 25° С, по-видимому, составляет около половины соответствующего значения для арагонита [16]. Следовательно, равновесие (7.19) должно быть сдвинуто в правую сторону. В море обнаруживаются обе формы, однако кальцит имеет большее значение. Несмотря на то что арагонит образуется при некоторых процессах осадкооб-

разования (особенно биогенных), в условиях умеренного давления он оказывается неустойчивой формой по сравнению с кальцитом (возможно, за исключением низкотемпературных условий [40, 69]) и переходит в кальцит (7.19). Подобным образом, при моделировании процесса осаждения $CaCO_3$ в условиях, наблюдаемых в пещерах, в осадок преимущественно выпадал кальцит, хотя в большинстве карстовых образований обнаруживается арагонит [66]. Относительно малая распространенность арагонита в условиях морской среды не может быть связана с влиянием гидростатического давления, так как арагонит имеет более высокую плотность, чем кальцит (уд. вес 2,85—2,94 в сравнении с 2,7). Таким образом, повышение давления должно приводить к смещению равновесия влево, и этот вывод согласуется с заключением Джеймисона [40], который описывает арагонит как модификацию, устойчивую при высоких давлениях. При дальнейшем изложении, если только это не будет оговорено особо, упоминая $CaCO_3$, мы всегда будем подразумевать, что речь идет о кальците.



Кальцит

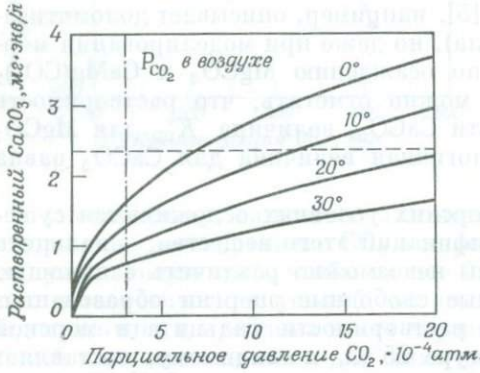


Арагонит

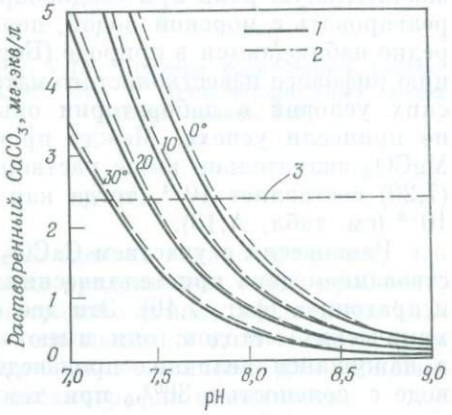
Ф и г. 7.16. Кристаллические формы кальцита и арагонита [6].

Основные черты процесса растворимости $CaCO_3$ в морской воде показаны на фиг. 7.17 и 7.18. Наиболее примечательная особенность этого явления заключается в пересыщении морской воды по отношению к $CaCO_3$. Для приповерхностных вод экваториальной зоны Атлантического океана, как правило, характерно повышенное содержание карбоната кальция, составляющее 200 и даже 300% значения в точке насыщения (фиг. 7.19).

Изучение состава вод в районе Бермудских островов [64] показало, что лишь наиболее глубинные воды находятся в равновесии с осадками; в этом случае равновесие устанавливается с иловыми осадками, содержащими арагонит, однако основной объем воды пересыщен по отношению к кальциту. По-видимому, на степень насыщения большое влияние оказывают такие факторы, как размеры частиц осадка и содержание в нем магния [64]. В этой связи интересно отметить, что растворение известковистых скелетов — необратимый (т. е. неравновесный) процесс, зависящий от минерального состава твердой фазы: кальцит с низким содержанием магния имеет наименьшую

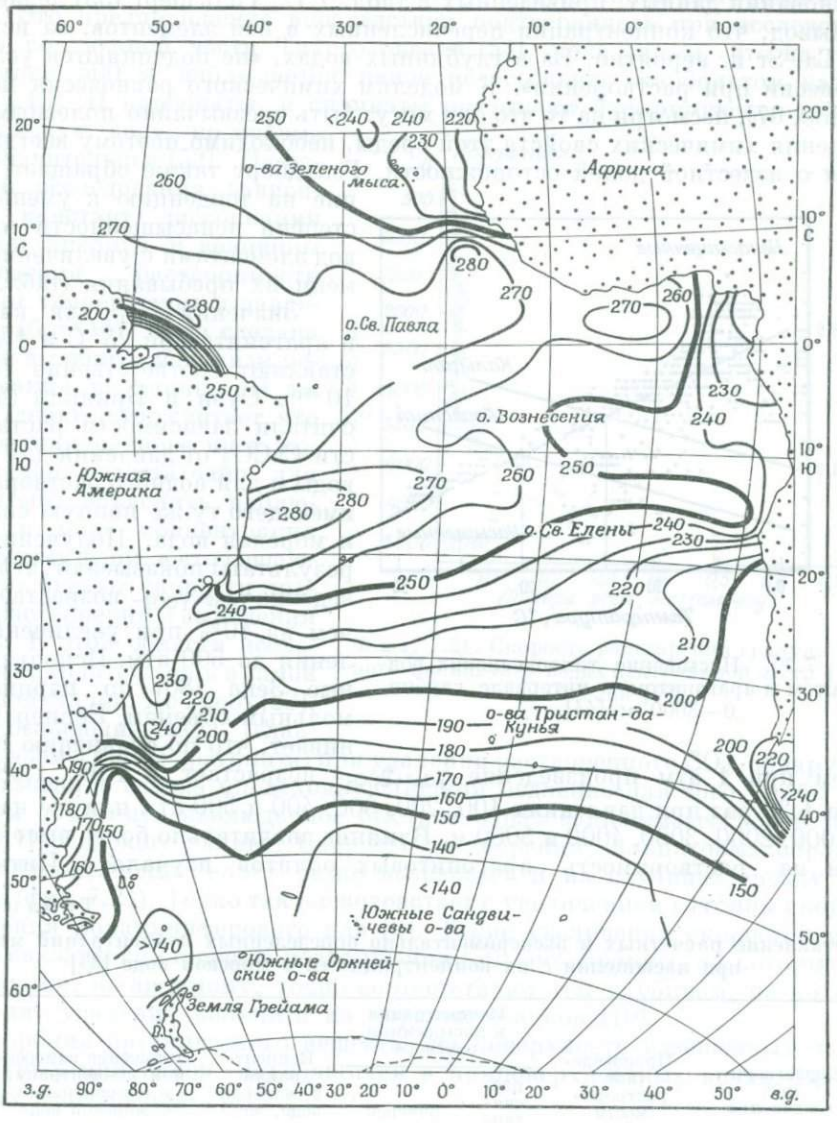


Ф и г. 7.17. Растворимость $CaCO_3$ в морской воде (19‰ *Cl*) как функция парциального давления CO_2 [24].



Ф и г. 7.18. Растворимости кальцита и арагонита в морской воде (19‰ *Cl*) как функция pH [24].

1 — кальцит; *2* — арагонит; *3* — содержание $CaCO_3$ на месте.



Ф и г. 7.19. Насыщение $CaCO_3$ приповерхностных вод Южного Атлантического океана (в %). $P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ атм [24].

растворимость, кальцит, содержащий 20—30% $MgCO_3$ — наиболее высокую, а арагонит — промежуточную [15].

Воды Тихого океана, за исключением приповерхностных, недосыщены по отношению к $CaCO_3$ [50]. Крамер [44] обнаружил, что для вод Тихого океана существует следующая тенденция: при температуре около 14° С они насыщаются кальцитом, а около 20° С — арагонитом (фиг. 7.20).

$CaCO_3$ — не единственное неорганическое вещество, для которого иногда отмечается пересыщение морской воды. Так, тихоокеанские воды при всех температурах пересыщены в небольшой степени по отношению к гидроксилапатиту — $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и карбонат-фторапатиту — $Na_{0,29}Ca_{9,56}(PO_4)_{5,37}(SO_4)_{0,30}(CO_3)_{0,33}F_{2,04}$ [44]. Однако по отношению к основным неорганическим компонентам морская вода недосыщенна (табл. 7.12).

На основании данных, приведенных в табл. 7.12, Гольдберг [33] делает важный вывод, что концентрации перечисленных в ней элементов, за исключением Ca, Sr и, вероятно, Ba в глубинных водах, «не подчиняются условиям равновесий при растворении». К моделям химического равновесия морской воды [30, 67], несмотря на то что они могут быть чрезвычайно полезными для обобщения химических свойств этой среды, необходимо поэтому всегда относиться с известной долей осторожности. Гольдберг также обращает внимание на тенденцию к уменьшению степени ненасыщенности морских вод элементами с увеличением времени их пребывания (табл. 7.12).



Ф и г. 7.20. Насыщение тихоокеанских вод кальцитом и арагонитом в интервале глубин 0—3000 м [44].

Значения $K^{\circ}_{\text{пр}}$ для кальцита и арагонита при 25° С и 1 атм составляют соответственно $10^{-8{,}34}$ и $10^{-8{,}0}$. Оуэн и Бринкли [49] рассчитали зависимости растворимости $CaCO_3$ от давления для чистой воды и для водного раствора NaCl, имеющего ту же ионную силу, что и морская вода. Полученные ими результаты показывают, что произведение $\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{CO_3^{2-}}$ возрастает менее чем на 10% при увеличении давления до 500 атм. Используя данные Зена [80] по парциальным мольным объемам, Бернер [5] оценивает, что по сравнению со значением при 1 атм произведение $\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{CO_3^{2-}}$ возрастает в 1,04, 1,08, 1,12, 1,16 и 1,20 раз при давлениях 100, 200, 300, 400 и 500 атм или же на глубинах 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 м. Влияние значительно более высоких давлений на растворимость арагонитовых оолитов изучалось Питковичем

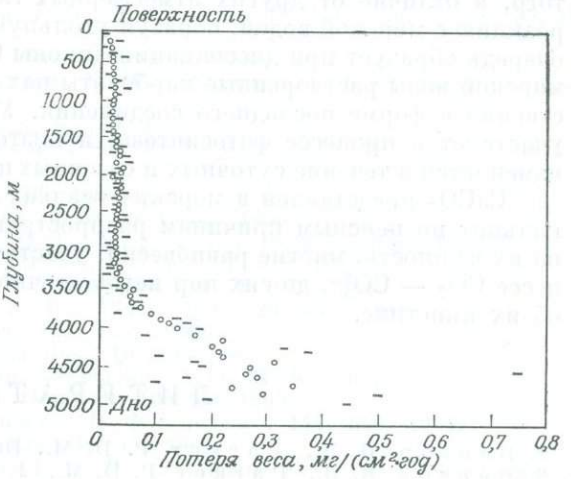
Таблица 7.12

Сопоставление расчетных и экспериментально определенных концентраций металлов при насыщении с их концентрациями в морской воде [33]

Элемент	Нерастворимое соединение	Произведение растворимости	Концентрация в насыщенном растворе		Концентрация в морской воде, мг/л	Отношение измеренной концентрации к концентрации в морской воде	Время пребывания, лет
			расчитанная, мг/л	измеренная, мг/л			
Pb	$PbCO_3$	$1{,}5\cdot10^{-13}$	0,01	0,3—0,7	0,00003	4000—10 000	$2{,}0\cdot10^{3}$
Ni	$Ni(OH)_2$	$1{,}6\cdot10^{-16}$	150	20—450	0,002	10 000—225 000	$1{,}8\cdot10^{4}$
Co	$CoCO_3$	$8\cdot10^{-13}$	0,02	25—200	0,0005	50 000—400 000	$1{,}8\cdot10^{4}$
Cu	$CuCO_3$	$2{,}5\cdot10^{-10}$	5,7	0,4—0,8	0,003	133—266	$5{,}0\cdot10^{4}$
Ba	$BaSO_4$	$1\cdot10^{-10}$	0,03	0,11	0,03	3,7	$8{,}4\cdot10^{4}$
Zn	$ZnCO_3$	$2\cdot10^{-10}$	4,6	1,2—2,5	0,01	120—250	$1{,}8\cdot10^{5}$
Cd	Cd(OH)Cl	$3{,}2\cdot10^{-11}$	105	4—1000	0,0001	40 000—10 000 000	$5{,}0\cdot10^{5}$
Ca	$CaCO_3$	$5\cdot10^{-9}$	70	100—480	400	0,25—1,2	$8{,}0\cdot10^{6}$
Sr	$SrCO_3$	$3—16\cdot10^{-10}$	9—44	22	8	2,75	$1{,}9\cdot10^{7}$
Mg	$MgCO_3\cdot H_2O$	$1\cdot10^{-5}$	84 000	36 000	1350	27	$4{,}5\cdot10^{7}$

и Коннерсом [54], которые обнаружили, что произведение концентраций $[Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$ в морской воде при 21° С, $20{,}5\,‰\,Cl$ и 1000 атм приблизительно в 2,35—2,95 выше его значения при 1 атм. На основании этих результатов

они предположили, что глубинные океанские воды должны быть недосыщены $CaCO_3$. Это предположение впоследствии подтвердилось при исследовании состава вод южной части Тихого океана [53], показавшем, что на глубинах свыше 500 м наблюдается явное недосыщение карбонатом кальция (табл. 7.13). И карбонаты, и силикаты оказывают буферирующее действие на океанскую воду, но первые более значительное [52]. На основании исследования зависимостей констант диссоциации угольной кислоты и величины произведения растворимости $CaCO_3$ от температуры и давления в работе [51] была сделана попытка выяснить механизм регулирования величины pH на месте. Однако автор считает, что исследования равновесий в любом случае недостаточно для того, чтобы объяснить наблюдаемые в море концентрации карбонатных форм, и что решающую роль играют скорости процессов растворения и выпадения осадков. В этой области исследования находятся лишь в самой начальной стадии. Де Гроот [23], изучая осаждение $CaCO_3$ (главным образом в форме арагонита) при удалении растворенного CO_2, обнаружил, что образование осадка происходит слишком медленно для того, чтобы этим явлением объяснять наблюдаемое быстрое образование «известковой муки» в водах Персидского залива. Скорость растворения кальцитовых образований в тихоокеанских водах резко возрастает и на глубинах между 3500 и 4000 м (фиг. 7.21). Точно так же возрастает с увеличением глубины скорость растворения фораминиферового ила [3]. Такие увеличения скоростей могут не быть связаны со степенью недосыщения [50], но глубины, на которых они наблюдаются, по-видимому, точно соответствуют тем глубинам, на которых происходит удаление кальцита из морских осадков [10].



Ф и г. 7.21. Скорость растворения гранулированного кальцита в водах центральной части Тихого океана [50].

Абсорбция органического вещества на поверхности взвешенных частиц карбонатных минералов, находящихся в приповерхностных водах, препятствует их растворению [14].

5. ВЫВОДЫ

Газы земной атмосферы хорошо перемешаны и представлены главным образом азотом, кислородом, аргоном и углекислым газом. Основное и наиболее важное предположение при интерпретации взаимодействий атмосфера — гидросфера состоит в том, что любой объем морской воды в течение своей истории некоторое время находился в приповерхностной зоне моря в равновесии с газами атмосферы.

Растворимость в морской воде таких инертных газов, как N_2, O_2 и Ar, уменьшается с повышением температуры и возрастанием солености. Содержание O_2 в морской воде сильно зависит от биологической деятельности и поэтому очень изменчиво. Поверхностные воды близки к точке насыщения кислородом, и максимум его содержания наблюдается в зоне фотосинтеза, тогда как глубинные воды часто обеднены им. Воды очень больших глубин могут быть или богаты кислородом, или бескислородными, и это зависит

от того, являются они свежими холодными водами, поступающими из высоких широт, или же находятся в застойной среде. Кислородный профиль можно использовать для характеристики вод различных океанов.

Химия CO_2 в морях очень сложна, поскольку ее определяют взаимодействия между гидросферой и атмосферой, литосферой и биосферой. Кроме того, в отличие от других атмосферных газов CO_2 вступает в химическую реакцию с морской водой, образуя угольную кислоту H_2CO_3, которая в свою очередь образует при диссоциации анионы CO_3^{2-} и HCO_3^-. При значениях pH морской воды растворенные карбонаты находятся в морской воде преимущественно в форме последнего соединения. Углекислый газ, как и кислород, участвует в процессе фотосинтеза, и поэтому его содержание закономерно изменяется в течение суточных и сезонных циклов.

$CaCO_3$ представлен в морских осадках кальцитом и арагонитом, однако кальцит по неясным причинам распространен значительно шире. Несмотря на их важность, многие равновесия, участвующие в море в циклическом процессе CO_2 — CO_3^{2-}, до сих пор недостаточно изучены, и еще меньше известно об их кинетике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benson B. B., Parker P. D. M., Deep-Sea Res., **7**, 237, 1961.
2. Benson B. B., Parker P. D. M., J. Phys. Chem., **65**, 1489, 1961.
3. Berger W. K., Science, **156**, 383, 1967.
4. Berner R. A., Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 947, 1965.
5. Berner R. A., Science, **147**, 2197, 1965.
6. Berry L. G., Mason B., Mineralogy, Freeman W. H., and Co., San Francisco, Calif., 1959.
7. Bieri R. H., Koide M., Goldberg E. D., J. Geophys. Res., **71**, 5243, 1966.
8. Bieri R. H., Koide M., Goldberg E. D., Science, **146**, 1035, 1964.
9. Bolin B., Tellus, **12**, 274, 1960.
10. Bramlette M. N., Pelagic Sediments, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D.C., 1961.
11. Buch K., J. Conseil, Perm. Exploration Mer., **8**, 309, 1933.
12. Buch K., Grienberg S., J. Conseil Conseil Intern. Exploration Mer, **7**, 233, 1932.
13. Carritt D. E., Deep-Sea Res., **2**, 59, 1954.
14. Chave K. E., Science, **148**, 1723, 1965.
15. Chave K. E., Deffeyes K. S., Weyl P. K., Garrels R. M., Thompson M. E., Science, **137**, 33, 1962.
16. Cloud P. E., Jr., Carbonate Precipitation and Dissolution in the Marine Environment, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 17, 1965.
17. Cooper L. H. N., Vertical and Horizontal Movements in the Oceans, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ. № 67, 1961.
18. Craig H., Gordon L. I., Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 949, 1963.
19. Craig H., Weiss R. F., Clarke W. B., J. Geophys. Res., **72**, 6165, 1967.
20. Culberson C. H., M. S. Thesis, Oregon State Univ., 1968.
21. Culberson C., Kester D. R., Pytkowicz R. M., Science, **157**, 59, 1967.
22. Deffeyes K. S., Limnol. Oceanog., **10**, 412, 1965.
23. de Groot K., Nature, **207**, 404, 1965.
24. Dietrich G., General Oceanography, Inetrscience, New York, 1963.
25. Disteche A., Disteche S., J. Electrochem. Soc., **114**, 330, 1967.
26. Douglas E., J. Phys. Chem., **69**, 2608, 1965.
27. Douglas E., J. Phys. Chem., **71**, 1931, 1967.
28. Enns T., Scholander P. F., Bradstreet E. D., J. Phys. Chem., **69**, 389, 1965.
29. Foote F. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **4**, 39, 1932.
30. Garrels R. M., Thompson M. E., Am. J. Sci., **260**, 57, 1962.
31. Garrels R. M., Thompson M. E., Siever R., Am. J. Sci., **258**, 402, 1960.
32. Gast J. A., Thompson T. G., Anal. Chem., **30**, 1549, 1958.
33. Goldberg E. D., The Oceans as a Chemical System, in Hill M. N., ed., The Sea, Intersience, New York, II, Chap. 1, 1963.

34. Green E. J., Ph. D. Thesis, Massachusetts Inst. Technol., 1965.
35. Green E. J., Carritt D. E., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **25**, 140, 1967.
36. Hamm R. E., Thompson T. G., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **4**, 11, 1941.
37. Harned H. S., Davis R., Jr., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2030, 1943.
38. Harned H. S., Scholes S. R., Jr., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1706, 1941.
39. Igelsrud I., Thompson T. G., Zwicker B. M. G., Am. J. Sci., **35**, 47 1938.
40. Jamieson J. C., J. Chem. Phys., **21**, 1385, 1953.
41. Keeling C. D., Rakestraw N. W., Waterman L. S., J. Geophys. Res., **70**, 6087, 1965.
42. Klotz I. M., Limnol. Oceanog., 8, 149, 1963.
43. König H., Wänke H., Bien G. S., Rakestraw N. W., Suess H. E., Deep-Sea Res., **11**, 243, 1964.
44. Kramer J. R., Science, **146**, 637, 1964.
45. Lyman J., Ph. D. Thesis, Univ. of Calif., 1956.
46. Mazor E., Wasserburg G. I., Craig H., Deep-Sea Res., **11**, 929, 1964.
47. Moberg E. G., Harding M. W., Science, **77**, 510, 1933.
48. Noakes J. E., Hood D. W., Deep-Sea Res., 8, 121, 1961.
49. Owen B. B., Brinkley S. R., Chem. Rev., **29**, 461, 1941.
50. Peterson M. N. A., Science, **154**, 1542, 1966.
51. Pytkowicz R. M., Deep-Sea Res., **10**, 633, 1963.
52. Pytkowicz R. M., Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 63, 1967.
53. Pytkowicz R. M., Limnol. Oceanog., **10**, 220, 1965.
54. Pytkowicz R. M., Conners D. N., Science, **144**, 840, 1964.
55. Rakestraw N. W., Chemistry, **38**, 15, 1965.
56. Rakestraw N. W., Emmel U. M., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **1**, 207, 1938.
57. Rakestraw N. W., Emmel V. M., J. Phys. Chem., **42**, 1211, 1938.
58. Rakestraw N. W., Mahnecke H. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **7**, 425, 1935.
59. Richards F. A., Anoxic Basins and Fjords, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 13, 1965.
60. Richards F. A., Dissolved Gases, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 6, 1965.
61. Richards F. A., in Hedgpeth J. W., ed., Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, Geol. Soc. Am., New York, I, 1957.
62. Richards F. A., Benson B. B., Deep-Sea Res., **7**, 254, 1965.
63. Riley J. P., Skirrow G., Chemical Oceanography, Academic Press, London, 1965.
64. Schmalz R. F., Chave K. E., Science, **139**, 1206, 1963.
65. Seiwell H. R., Papers Phys. Oceanog. Meteorol., Mass. Inst. Technol., Woods Hole Oceanog. Inst., **3**, 1, 1935.
66. Siegel F. R., Reams M. W., Sedimentology, **7**, 241, 1966.
67. Sillén L. G., The Physical Chemistry of Sea Water, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D.C., 1961.
68. Simmons G., Bell P., Science, **139**, 1197, 1963.
69. Skirrow G., The Dissolved Gases — Carbon Dioxide, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 7, 1965.
70. Taft B. A., Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **21**, 129, 1963.
71. Takahashi T., J. Geophys. Res., **66**, 477, 1961.
72. Vaccaro R. F., Inorganic Nitrogen in Sea Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, I, Chap. 9, 1965.
73. Von König H., Z. Naturforsch., **18a**, 363, 1963.
74. U.S.A.F., Handbook of Geophysics, The Macmillan Co., New York, 1961.
75. Waterman L. S., Nature, **205**, 1099, 1965.
76. Wiebe R., Chem. Rev., **29**, 475, 1941.
77. Wilcox L. V., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **4**, 38, 1932.
78. Wyrtki K., Deep-Sea Res., 8, 39, 1961.
79. Wyrtki K., Deep-Sea Res., 9, 11, 1962.
80. Zen E. A., Geochim. Cosmochim. Acta, **12**, 103, 1957.

ГЛАВА 8

Взвешенные частицы в морской воде

1. ВВЕДЕНИЕ

Наряду с растворенными веществами в пробах морской воды содержится также материал, присутствующий в виде обособленной фазы (фиг. I.2 введения). Характер и величина относительных и общих концентраций растворенных компонентов морской воды сохраняют заметное постоянство, и напротив, природа и концентрация взвешенного в морской воде материала весьма изменчивы. Растворенные компоненты обусловливают такие важные свойства морской воды, как понижение точки ее замерзания, плотность и электропроводность, тогда как взвешенное вещество воздействует на оптические и акустические свойства морской воды, определяя поглощение и рассеяние звука в воде океана, влияет на цвет и прозрачность.

Конечно, общее содержание веществ, растворенных в морской воде, значительно выше, чем содержание материала во взвешенном состоянии. В 1 л морской воды содержится 30—40 г растворенных солей. Проба морской воды, отобранная, например, в Атлантическом океане с глубины 4030 м (в 160 м от морского дна), которую авторы [12] описывают как содержащую большое количество взвешенного материала, содержала менее 0,003 г твердого вещества в 1 л. При центрифугировании другой пробы, отобранной в Карибском море [16], было получено около 0,0003 г твердого осадка на 1 л, причем лишь 16% этого осадка составляли вещества минеральной природы. Прозрачные голубовато-зеленые воды побережья Плимута (Англия) содержат 0,0004—0,002 г взвешенных частиц в 1 л, тогда как в синих водах Атлантического океана на расстоянии 160 км от континентального шельфа содержится около половины этого количества [14]. В глубинных водах Атлантического океана Ивинг и Торндайк [9] обнаружили зону мутной, или опалесцирующей, воды, содержащей слой взвешенных глинистых частиц с концентрацией, которая была достаточна для их оседания.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Хотя для качественной классификации размеров частиц применяются различные фильтрационные методы, трудно привести пример тщательного количественного исследования распределения в морской воде гетерогенных взвешенных частиц по размерам. Это удивительно, так как размер частиц — важное их свойство, и в ряду явлений, определяющих рассеяние света и звука на поверхности, химическую активность частиц и скорость седиментации, оно является решающим фактором.

Если куб с гранью 1 см последовательно делить на кубики меньшего размера, площадь поверхности быстро возрастает (табл. 8.1). Как следствие развитой поверхности, высокодисперсное или пористое вещество может иметь высокую химическую активность, участвовать в химических реакциях в качестве первостепенного реагирующего вещества или катализатора. Значение этого фактора для биологических процессов так же велико, как и для процессов неорганических. Концентрация бактерий в открытом море невелика, но если, например, оставить в море какой-либо предмет, то он быстро обрастет

процветающей бактериальной колонией, и причина этого заключается главным образом в сосредоточении питательных веществ при абсорбции на поверхности.

Перенос взвешенного вещества в морях выходит за пределы сферы вопросов, рассматриваемых химической океанографией. Здесь достаточно сказать, что скорость осаждения взвешенного вещества прямо пропорциональна размеру частиц (табл. 8.2) и очень хорошо описывается законом Стокса (3.12). Исследование различий в скорости осаждения может привести к интересным химическим выводам. М. А. Добржанская и А. Д. Ковалевский [8] считают, что распределение железа по вертикали в Черном море определяется в большинстве случаев размерами агрегатов, содержащих этот элемент. Градиент плотности в морях действует как «барьер». Более тяжелые частицы проходят через него, а частицы меньшего размера, которые опускаются медленнее, задерживаются, что приводит к образованию слоя с повышенной концентрацией железа.

Таблица 8.1

Увеличение площади поверхности при последовательном делении куба объемом 1 см³

Ребро куба, см	Площадь поверхности куба, см²
1	6
0,5	12
0,1	60
0,0001	60 000
0,0000001	60 000 000

Находящиеся в море гетерогенные частицы изменяются по размеру от огромного голубого кита до столь микроскопических объектов, что понятие гетерогенности в применении к ним теряет смысл и они незаметно переходят в категорию растворенных веществ. Следовательно, классификация

Таблица 8.2

Скорость осаждения сферических кварцевых частиц в дистиллированной воде при 20 °С [42]

	Диаметр		Скорость осаждения		Время опускания на 10 см				Скорость осаждения, м/день
	мм	микроны	по закону Стокса	реальная	дни	часы	минуты	секунды	
Валуны	256	256 000	—	—	—	—	—	—	—
Крупная галька	64	64 000	—	—	—	—	—	—	—
Средняя галька	4	4 000	—	—	—	—	—	—	—
Мелкая галька	2	2 000	—	—	—	—	—	—	—
Грубозернистый песок	1	1 000	(89,2 см/с)	16,0 см/с	—	—	—	0,6	—
Крупнозернистый песок	1/2	500	(22,3 см/с)	7,7 »	—	—	—	1,2	—
Среднезернистый песок	1/4	250	(5,58 см/с)	3,4 »	—	—	—	2,7	—
Мелкозернистый песок	1/8	125	(1,39 см/с)	1,2 »	—	—	—	8,3	1040
Тонкозернистый песок	1/16	62,5	3482 мк/с	—	—	—	—	29	301
Алеврит	1/32	31,2	870 »	—	—	—	1	55	75,2
	1/64	15,6	218 »	—	—	—	7	40	18,8
	1/128	7,8	54,4 мк/с	—	—	—	30	38	4,7
	1/256	3,9	13,6 »	—	—	2	2	32	1,2
Глина	1/512	1,95	3,4 »	—	—	8	10	—	0,3
	1/1024	0,98	0,85 мк/с	—	1	8	41	—	0,074
	1/2048	0,49	0,21 »	—	5	10	42	—	0,018
	1/4096	0,25	0,052 мк/с	—	21	18	50	—	0,004
	1/8192	0,12	0,013 »	—	87	3	19	—	0,001

веществ на растворенные, коллоидные или дисперсные (табл. 8.3) неминуемо произвольна.

Таблица 8.3

Классификация веществ в морской воде

Тип	Размер частиц	Примеры	
Растворенные	$< 10^{-7}$ см	Неорганические простые и комплексные ионы, молекулы и полимерные формы; полиэлектролиты; органические молекулы; недиссоциированные растворенные вещества, мелкие агрегаты	
Коллоидные (субмикроскопические)	$10^{-7} — 10^{-5}$ см	Минеральные вещества, продукты гидролиза и осаждения, макромолекулы, биополимеры, детрит	
Тонкодисперсные (видимые под микроскопом)	$10^{-5} — 5 \cdot 10^{-3}$ см	Минеральные вещества, осажденные и коагулировавшие частицы, детрит, бактерии, планктон и другие микроорганизмы	
Грубодисперсные (видимые невооруженным глазом)	$> 5 \cdot 10^{-3}$ см	Минеральные вещества, осажденные и коагулировавшие частицы, детрит, макропланктон, организмы всех типов, включая крупных рыб, головоногих и млекопитающих	
Муть	Минеральные вещества (приносимые в море реками и ветрами); детрит (мельчайшие неорганические и органические остатки, образующиеся при распаде погибших организмов); микропланктон и другие микроорганизмы		Пассивно передвигающиеся
	Нектон (более крупные организмы, такие, как рыбы)		Активно передвигающиеся

Дисперсное вещество рано или поздно выпадает в осадок. Оно является преходящим компонентом морской воды. Однако коллоидное вещество по существу (но см. ниже) могло бы оставаться в рассеянном состоянии неограниченно долгое время и его следовало бы считать почти таким же устойчивым компонентом морской воды, как и растворенное вещество. Коллоидные частицы образуются в результате дисперсионных процессов, при которых грубозернистый материал разрушается, переходя в тонкодисперсные частицы, или в результате процессов конденсации, при которых субколлоидные частицы объединяются в агрегаты. Среди этих частиц различают гидрофильные и гидрофобные коллоиды в зависимости от того, притягиваются они водой и соединяются с ней или нет. Коллоидные частицы достаточно малы, чтобы их можно было использовать для изучения сил, вызывающих броуновское движение, поскольку их диффузия в жидкостях подобна диффузии растворенных веществ. Как и растворенные вещества, они способны понижать температуру замерзания воды, но их влияние оказывается значительно более слабым. Устойчивость коллоидов отчасти связана с их электрическим зарядом. Кулоновское отталкивание между одноименно заряженными частицами способствует их разделению, предотвращая таким образом их дальнейшую агрегацию и последующее осаждение. Нейтрализация этих зарядов приводит к исчезновению коллоидов [28], и в этом отношении очень эффективно добавление к коллоидному раствору электролита. По-видимому, о находящихся в море коллоидных веществах известно очень немногое, и причина этого может заключаться в том, что они играют сравнительно небольшую роль по сравнению с растворенными электролитами. В частности, предполагают, что образующиеся в море при гидролизе Fe(III) гидроокиси проходят через коллоидное состояние, но затем в морской воде под действием электролитов выпадает хлопьевидный осадок $Fe(OH)_3$, хотя скорость

этого процесса может быть крайне мала вследствие того, что в реакцию вовлекаются очень небольшие концентрации вещества [14].

Предполагают, что осаждение коллоидных веществ происходит при смешении речных вод с солеными морскими водами. В Чесапикский залив реками вносится значительное количество минерального коллоидного вещества. В устьевых зонах эстуариев этих рек содержание дисперсного материала уменьшается до ~0,005 мг/л по сравнению с ~0,2 мг/л в их верхних частях, но уменьшение этой концентрации скорее обусловлено растворением дисперсного материала, чем флоккуляцией (образованием хлопьев) или осаждением [27].

3. НЕОРГАНИЧЕСКОЕ ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО

Следует ожидать, что химический состав неорганического взвешенного материала в море родствен составу материала морских осадочных отложений. Осадочные отложения некогда находились во взвешенном состоянии, и современный взвешенный материал постоянно накапливается в осадках. Кроме того, движение воды взмучивает донные осадки, и поэтому они снова могут оказаться во взвешенном состоянии. В приповерхностных водах Атлантического океана минеральные частицы не обнаружены [12], но в 160 м от дна в воде присутствовали взвешенные глинистые частицы. Однако приповерхностные воды иногда характеризуются повышенными содержаниями некоторых карбонатов, постоянно присутствующих на глубинах ниже 100 м [43]. Рентгеноспектральный анализ минерального состава взвешенного материала показывает, что он подобен составу осадков. В Карибском море взвешенное вещество содержит те же минералы (иллит, каолинит, хлорит, тальк, кварц, полевой шпат и амфиболы), что и осадочные породы этого района [16]; каолинит и хлорит содержатся в осадках в большем количестве, чем иллит. Полевые шпаты, кварц, кальцит и каолинит были обнаружены в водах Тихого океана у побережья Японии, а мутные воды Восточно-Китайского моря содержали кальцит и кварц, но монтмориллонит в них отсутствовал, как и вообще в осадках этого региона [15]. Однако положение может осложняться изменением формы некоторых минеральных веществ, таких, как кремний и $CaCO_3$, которые растворяются и переотлагаются организмами. Поэтому некоторые авторы считают, что весь кремний, присутствующий в океанах Земли во взвешенном состоянии, представлен остатками организмов и что даже небольшое количество коллоидного SiO_2 имеет биогенное происхождение [21].

4. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО

Количество взвешенного в морской воде органического вещества может быть таким же и даже бо́льшим, чем количество взвешенного неорганического материала (табл. 8.4). По данным Парсонса [30], содержание органического материала в частицах суспензии значительно меньше содержания растворенного органического вещества (фиг. 8.1). Однако Парсонс уточняет, что разграничение этих двух категорий зависит от применяемого метода фильтрации и главным образом от содержания детрита (фиг. 8.1). В водах Аравийского моря на каждый квадратный метр поверхности приходится около 1300 г растворенного органического углерода, а его содержание во взвешенных частицах составляет лишь около 120 г [26]. Концентрации обеих форм уменьшаются с увеличением глубины. Растворенное органическое вещество и некоторые аспекты биохимии морей являются темой следующей главы, здесь же мы ограничимся рассмотрением детрита. Содержание органического детрита значительно изменяется как в пространстве (по горизонтали и по вертикали), так и во времени (табл. 8.5). Особенно большие

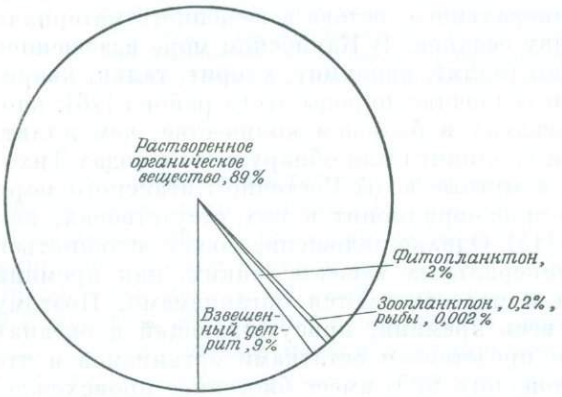
Таблица 8.4

Распределение органической и неорганической фракций во взвешенном веществе

Район	Суммарное содержание взвешенного вещества, мг/л	Относительное содержание органического вещества, %	Литература
Открытая часть Тихого океана	10,5	62	[10]
Открытая часть Тихого океана	3,8	29	[10]
Северное море	6,0	27	[32]
Приливно-отливная часть Северного моря (ватты)	18,0	14	[32]
В среднем для океанов	0,8—2,5	20—60 [1]	[22]
Берингово море	2—4	—	[22]
Индийский океан	—	6—36 [1]	[22]
Пролив Лонг-Айленд	2—7	20—45	[34]

[1] Рассчитано из содержания углерода × 2 = сухое органическое вещество.

изменения в содержании детритового материала наблюдаются в прибрежных зонах. Количество органического детрита ниже эвфотической (хорошо освещенной) зоны резко, хотя и довольно закономерно, уменьшается с увеличением глубины [36], и, по-видимому, это уменьшение можно сопоставить с изменением солености [17]. Распределение взвешенных частиц на вертикальном профиле, по-видимому, иногда также зависит от положения максимумов концентраций фосфата и CO_2 и минимума концентрации кислорода.



Ф и г. 8.1. Распределение органического вещества в эвфотической зоне гидросферы.

Исследование детрита под микроскопом показывает, что он содержит большое количество обломков, в том числе обрывки клеток фитопланктона, наружные скелеты зоопланктона, фекалии зоопланктона и в прибрежных зонах также спикулы губок, морскую элодею и даже обломки древесины, пыльцевые зерна и вещественные доказательства загрязнения океана человеком. По-видимому, размер частиц возрастает с уменьшением глубины [30]. Как упоминалось ранее, частицы неорганического вещества благодаря адсорбции на поверхности могут очень эффективно концентрировать растворенные органические соединения, что создает благоприятные условия для роста бактерий [4].

Химические анализы детрита указывают на присутствие хлорофилла и каротиноидов [41, 44], витамина B_{12} [7], моносахаридов, включая глюкозу, галактозу, маннозу, арабинозу и ксилозу [31], аминокислоты, в том числе глютаминовую и аспарагиновую кислоты, лизин, аргинин, серин, пролин и особенно аланин и глицин. (См. табл. 9.5 и ср. с табл. 9.6, 9.7 и 9.8.)

Существует предположение [35], что нередко обнаруживаемые в морской воде частицы небиологического происхождения размером $5 \cdot 10^{-4}$—$3 \cdot 10^{-1}$ см, которые состоят из органических и неорганических веществ, могут возникать при абсорбции растворенных веществ на пузырьках и других поверхностях.

Таблица 8.5

Распределение органического детрита

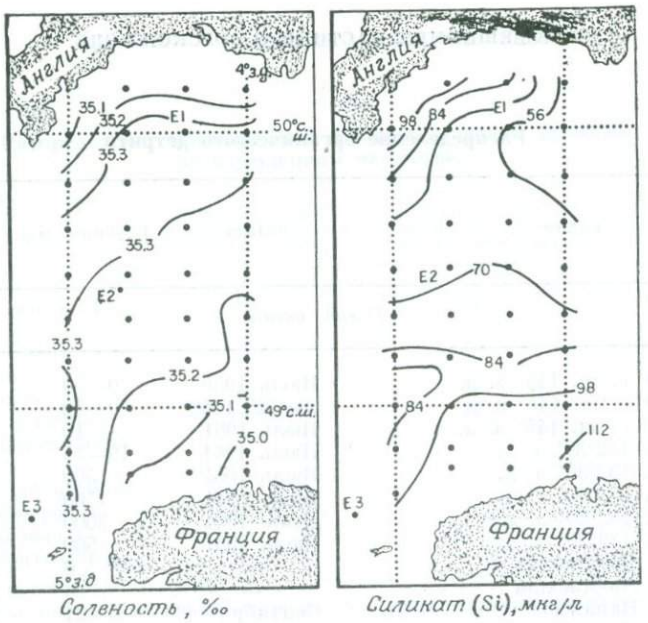
	Район	Дата	Глубина, м	Сухой вес органического детрита, мг/м³	Литература
	Тихий океан				
1.	Ст. «Р», 50° с. ш. 145° з. д.	Июль 1959	0—50	250 [1,2]	[23]
2.	Ст. «Р», 50° с. ш. 145° з. д.	Август 1959	0—50	250 [1,2]	[23]
3.	Ст. «Р», 50° с. ш. 145° з. д.	Июль 1961	10	362 [1,2]	[31]
4.	48°57′ с. ш. 132°30′ з. д.	Июль 1961	15—35	478 [1,2]	[31]
5.	48°57′ с. ш. 132°30′ з. д.	Июль 1961	500	92 [1]	[31]
6.	48°57′ с. ш. 132°30′ з. д.	Июль 1961	1500	64 [1]	[31]
7.	48°57′ с. ш. 132°30′ з. д.	Июль 1961	3000	88 [1]	[31]
8.	51°27′ с. ш. 133°20′ з. д.	Июль 1961	500	152 [1]	[31]
9.	Побережье, Ла-Джолла	—	6	6500	[10]
10.	Побережье, Ла-Джолла	—	6	1100	[10]
11.	Побережье, Нанаимо	Сентябрь	0—21	1062 [1]	[29]
12.	Побережье, Нанаимо	Январь	5	400 [1]	[29]
13.	Побережье, Нанаимо	Апрель	0—6	80 [1]	[29]
14.	Побережье, Нанаимо	Июль	5	590 [1]	[29]
15.	Побережье, Нанаимо	Август	5	868 [1]	[29]
	Атлантический океан и Северное море				
16.	Саргассово море	Февраль — март	поверхность	180 [3]	[38]
17.	Северное море (побережье)	—	—	830	[32]
18.	Приливно-отливная часть Северного моря (побережье)	—	—	750	[32]
19.	Рейкьявикская банка	Май — июнь	0—50	275 [3]	[13]
20.	Рейкьявикская банка	Май — июнь	150	85 [5]	[13]
21.	Рейкьявикская банка	Май — июнь	650	30 [3]	[13]
22.	Северное море	Август	0	160 [3]	[13]
23.	58°01′ с. ш. 6°44′ в. д.	Август	60	120 [3]	[13]
24.	Отмель Фладена	Август	0	174 [3]	[13]
25.	57°51′ с. ш. 1°26′ в. д.	Август	50	145 [3]	[13]

[1] Рассчитано из содержания углерода × 2 = сухое органическое вещество.
[2] Исправлено на среднее содержание хлорофилла 0,5 мг/м³ × 60 = углерод растений.
[3] Общий детрит приведен к содержанию 30% сухого органического вещества.

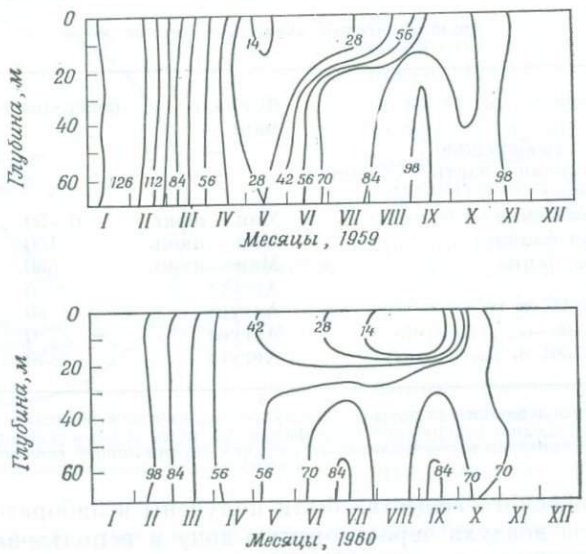
Частицы органического вещества были получены в лаборатории при продувании пузырьков воздуха через морскую воду и использовались в качестве корма при разведении креветок [5]. Образующееся на поверхности газовых пузырьков вещество имеет более высокое содержание углерода по сравнению с его содержанием в живом фитопланктоне [37].

5. КРЕМНИЙ

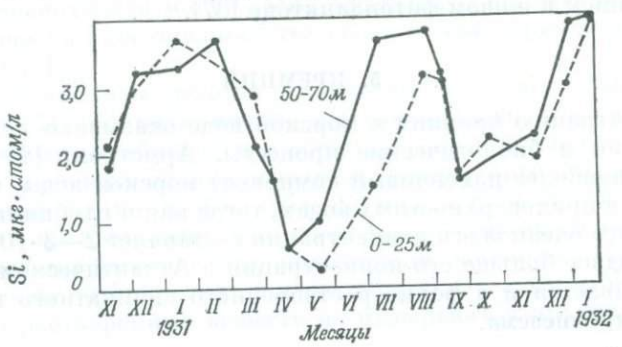
На концентрацию кремния в морской воде оказывают влияние как геологические, так и биологические процессы. Армстронг [1] характеризует кремний как наиболее изменчивый компонент морской воды, который может отсутствовать в приповерхностных водах, тогда как в глубинных водах Тихого и Индийского океанов его концентрация составляет $2—3 \cdot 10^{-3}$ г/л, что приблизительно вдвое больше его концентрации в Атлантическом океане. Кремний обнаруживается и в форме растворенного силикатного иона, и в виде взвешенного кремнезема.



Ф и г. 8.2. Соленость и содержание силиката в приповерхностных водах западной части пролива Ла-Манш в феврале [1].



Ф и г. 8.3. Сезонные изменения профиля содержания кремния в проливе Ла-Манш (мкг Si/л) [2, 3].



Ф и г. 8.4. Сезонные изменения содержания силиката в проливе Ла-Манш [42].

Формы нахождения кремния (как растворенного, так и взвешенного) точно не известны. Силлен [39] считает, что кремниевая кислота H_4SiO_4, или $Si(OH)_4$, очень слабая:

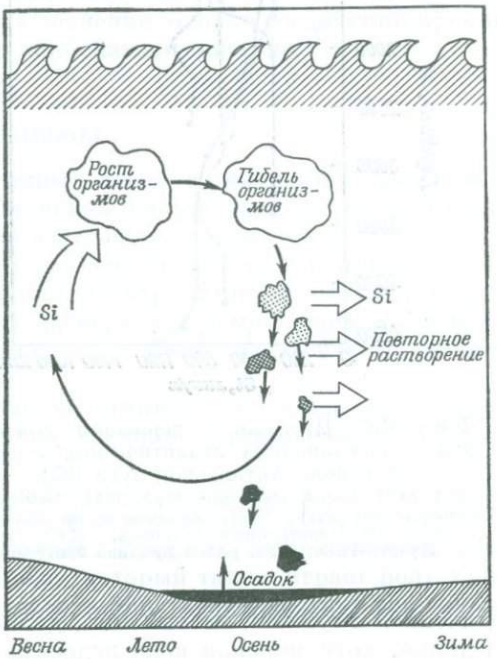
$$H_4SiO_4 \rightleftarrows H^+ + H_3SiO_4^-, \qquad K_1 = [H^+][H_3SiO_4^-]/[H_4SiO_4]; \tag{8.1}$$

$$H_3SiO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2SiO_4^{2-} \text{ и т. д.}, \qquad K_2 = [H^+][H_2SiO_4^{2-}]/[H_3SiO_4^-], \tag{8.2}$$

и при значениях pH морской воды лишь около 5% растворенного кремния могло бы находиться в форме аниона $H_3SiO_4^-$. Силлен пришел к заключению, что растворенный кремний присутствует в основном в мономолекулярной форме, а не в коллоидной, как предполагалось ранее. Может показаться удивительным, что коллоидная форма этой кислоты в морской воде отсутствует, так как H_4SiO_4 легко гидролизуется с образованием геля. Этот факт может быть объяснен, если учесть величины концентраций реагирующих веществ и деполимеризацию коллоида под влиянием присутствующих электролитов [1]. Степень гидратации соединений Si(IV) может быть различной. Кремниевая кислота обычно легко дегидратируется, и в результате этой необратимой реакции образуется очень устойчивая форма SiO_2:

$$H_4SiO_4 \rightarrow 2H_2O + SiO_2. \tag{8.3}$$

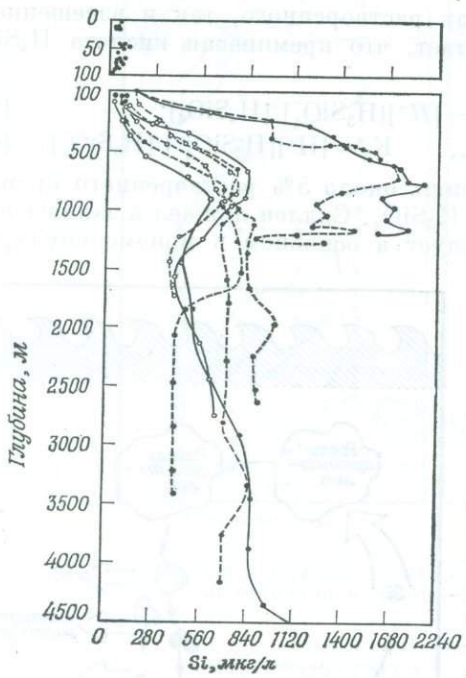
Столь же загадочной остается и форма взвешенного кремния. А. П. Лисицын [20] обнаружил, что в Индийском океане более 70% взвешенного глинистого материала состоит из очень мелких частичек, менее 10^{-3} см в диаметре.



Фиг. 8.5. Цикл кремния в море.

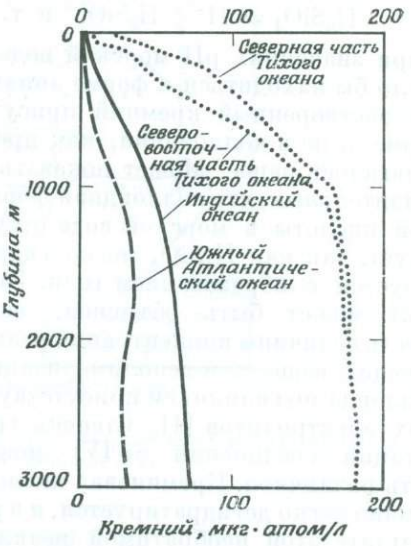
Значительное количество кремнийсодержащего материала привносится в моря с суши водами и ветром, поэтому прибрежные воды обычно имеют низкую соленость и высокое содержание кремния (фиг. 8.2). Маккензи, Гаррелс и др. [25] считают, что привносимые в океан реками взвешенные минеральные вещества могут быть основным фактором, определяющим содержание кремния в морской воде.

Кремний является биологически важным элементом, и поэтому, подобно фосфору и азоту (фиг. 6.7), его содержание обнаруживает сильные сезонные изменения, которые отражают снижение и увеличение активности биологических процессов (фиг. 8.3 и 8.4). Колебания в содержании силиката напоминают колебания, наблюдаемые для содержания фосфата, однако первые более значительны и менее закономерны. Обнаруживается также связь между содержаниями силиката и растворенного кислорода. Цикл кремния (фиг. 8.5) начинается весной, когда происходит уменьшение его содержания под влиянием роста популяции фитопланктона. Летом скорость этого процесса замедляется и запасы кремния снова пополняются. Однако осенью может произойти второй всплеск в развитии фитопланктона (отметим двойной минимум на фиг. 8.4). С наступлением зимы организмы отмирают, и, по мере того как их остатки медленно опускаются и растворяются, кремний вновь переходит в морскую воду. Из-за явления электрострикции, наблюдаемого при образовании ионов, повышение гидростатического давления с уве-



Фиг. 8.6. Профили содержания кремния для северо-западных атлантических станций в районе Антильской дуги [33].

5601, 5607, желоб Кариако; 5282, 5284. Венесуэльский залив; 5276, 5278, Атлантический океан к востоку от Наветренных островов; 5289, желоб Пуэрто-Рико; 5286, район пролива Юнгферм.



Фиг. 8.7. Профили содержания кремния для северной части Тихого океана, Индийского океана и Южного Атлантического океана [42].

личением глубины, несомненно, должно способствовать этому процессу [6]. Однако, хотя морская вода недосыщена по отношению к кремнию, процесс растворения неожиданно оказывается крайне медленным [1], что может быть связано с абсорбцией катионов [18] и отчасти со *скоростями* процессов, которые играют в морской химии столь же большую роль, что и химические равновесия. Остатки кремния, которые не успели раствориться в морской воде, оседают на морское дно и образуют кремнийсодержащие отложения (фиг. 8.5). Кроме рассмотренного биологического цикла, на содержание кремния в морской воде влияют также нисходящие и восходящие движения водных масс и диффузионные процессы.

Распределение кремния по вертикали может быть очень сложным (фиг. 8.6). Выше (табл. 6.4) было показано, что основные океаны характеризуются определенной величиной концентрационных отношений силиката к фосфату и силиката к нитрату. Одна из наиболее примечательных особенностей химии кремния в море состоит в том, что основные океаны Земли, по-видимому, имеют существенно различные профили содержания кремния (фиг. 8.7). Глубинные воды Тихого и Индийского океанов значительно богаче кремнием, чем воды Атлантического океана. Обмен придонных вод в этих океанах происходит медленно по сравнению со свободным перемещением вод в Атлантическом океане, и в водах Атлантического океана кремний скорее рассеивается. Очень высокие концентрации кремния и фосфора в Атлантическом океане встречаются у кромки льда и в глубинных водах. Содержания кремния до 5,2 мг/л были обнаружены в области антарктической конвергенции. В этих районах растворение кремнистого материала в противоположность тому, о чем говорилось выше, по-видимому, происходит достаточно

быстро, возможно потому что диатомеи, которые поедаются и перевариваются зоопланктоном, имеют некую защитную оболочку, уничтожаемую при пищеварительных процессах, и это можно связать со скоростью растворения кремниевых минералов в морской воде [24]. Или же причиной этого является малая толщина частиц (следовательно, и более высокая реакционная способность данного веса вещества, связанная с увеличением площади реагирующей поверхности), которые в этих областях присутствуют в бóльших количествах [14, 19].

Как упоминалось в предыдущей главе, кремнийсодержащие материалы также играют некоторую роль в буферировании морской воды [11], и Силлен неоднократно обращал внимание на их значение, однако соединения кремния все же играют меньшую роль, чем карбонатная система.

6. ВЫВОДЫ

В морской воде, кроме растворенных веществ, находится также взвешенный материал, и его частицы изменяются по размеру от коллоидов до макрообразований. Распределение взвешенного вещества зависит от скорости осаждения и, следовательно, от размера агрегатов. Коллоидные вещества могут осаждаться при добавлении электролитов, и поэтому следует ожидать, что при смешении пресных речных вод, выносящих коллоидные вещества с солеными морскими водами, будут происходить некоторые интересные химические процессы.

Очевидно, что химический состав неорганического взвешенного вещества тесно связан с составом морских осадков. Органический материал в основном представлен детритом.

Кремний в океанах — важное питательное вещество, и его содержание в морской воде (как в растворенной, так и во взвешенной формах) тесно связано с ростом и разрушением организмов. Профиль содержания кремния, подобно профилю содержания кислорода (который также играет роль в развитии биопопуляций), следует использовать при характеристике вод данного океана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armstrong F. A. J., «Silicon», in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 10, 1965.
2. Armstrong F. A. J., Butler E. I., J. Nav. Biol. Assoc. U.K., **39**, 525, 1960.
3. Armstrong F. A. J., Butler E. I., J. Nav. Biol. Assoc. U.K., **42**, 253, 1962.
4. Bader R. G., Hood D. W., Smith J. B., Geochim. Cosmochim. Acta, **19**, 236, 1960.
5. Baylor E. R., Sutcliffe W. H., Limnol. Oceanog., **8**, 369, 1963.
6. Berger W. H., Science, **156**, 383, 1967.
7. Burkholder P. R., Burkholder L. M., Limnol. Oceanog., **1**, 202, 1956.
8. Dobrzanskaya M. A., Kovalevsky A. D., Abstr. Intern. Oceanog. Congr. 1959, Am. Assoc. Advan. Sci., Wachington, D.C., 884, 1959.
9. Ewing M., Thorndike E. M., Science, **147**, 1291, 1965.
10. Fox D. L., Oppenheimer C. M., Kittredge J. S., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **12**, 233, 1953.
11. Garrels R. M., Science, **148**, 69, 1965.
12. Groot J. J., Ewing M., Science, **142**, 579, 1963.
13. Hagmeier E., Dissertation, Kiel, 1960.
14. Harvey H. W., The Chemistry and Fertility of Sea Waters, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1966.
15. Ishii J., Ishikawa I., Studies Oceanog., Collection Papers, **288**, 1965.
16. Jacobs M. B., Ewing M., Science, **149**, 179, 1965.
17. Jerlow N. G., Deep-Sea Res., **5**, 173, 1959.
18. Lewin J. C., Abstr. Intern. Oceanog. Congr., 1959, Am. Assoc. Advan. Sci., Wachington, D.C., 950, 1959.
19. Lewin J. C., Geochim. Cosmochim. Acta, **21**, 182, 1961.

20. Лисицын А. П., Беляев И., Богданов Ю. А., Богоявленский, Геохимия кремнезема, Изд-во АН СССР, № 37, 1966.
21. Лисицын А. П., Океанологические исследования, Изд-во АН СССР, 3, 52, 1961.
22. Lisitzin A. P., Abstr. Intern. Oceanog. Congr. 1959, Am. Assoc. Advan. Sci., Washington, D.C., 240, 1959.
23. McAllister C. D., Parsons T. R., Strickland J. D. H., J. Conseil, Conseil Perm. Intern. Exploration Mer., **25**, 240, 1960.
24. MacKenzie F. T., Garrels R. M., Science, **150**, 57, 1965.
25. MacKenzie F. T., Garrels R. M., Bricker O. P., Bickley F., Science, **155**, 1404, 1967.
26. Menzel D. W., Deep-Sea Res., **11**, 757, 1964.
27. Nelson B. W., Abstr. Intern. Oceanog. Congr. 1959, Am. Assoc. Advan. Sci., Washington, D.C., 640, 1959.
28. Parks G. A., Stumm W., ed., Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advan. Chem. Ser., № 67, 1967.
29. Parson T. R., Fisheries. Res. Board Can., M. S. Rept., № 81, 1960.
30. Parsons T. R., Progr. Oceanog., **1**, 205, 1963.
31. Parsons T. R., Strickland J. D. H., Science, **136**, 313, 1962.
32. Postma H., Arch. Heerl. Zool., **10**, 1, 1954.
33. Richards F. A., J. Marine Res. (Sears Found. Marince Res.), **17**, 449, 1958.
34. Riley G. A., Bull. Bingham Oceanog., Coll., **73**, 83, 1959.
35. Riley G. A., Limnol. Oceanog., **8**, 372, 1963.
36. Riley G. A., Hemert D. van, Wangersky P. J., Limnol. Oceanog., **10**, 354, 1965.
37. Riley G. A., Wangersky P. J., Hemert D. van, Limnol. Oceanog., **9**, 546, 1964.
38. Ryther J. M., Menzel D. W., Bermuda Biol. Sta. Rept., 1960.
39. Sillén L. G., The Physical Chemistry of Sea Water, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci., Publ. № 67, 1961.
40. Sillén L. G., Science, **156**, 1189, 1967.
41. Steele J. H., Baird I. E. Limnol. Oceanog., **10**, 261, 1965.
42. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. M., The Oceans, Prentice-Hall, Englewoos Cliffs, N.J., 1942.
43. Wangersky P. J., Gordon D. C., Jr., Limnol. Oceanog., **10**, 574, 1965.
44. Yentsch C. S., Ryther J. H., Deep-Sea Res., **6**, 72, 1959.

ГЛАВА 9

Биохимия океанов

1. ВВЕДЕНИЕ

Морская биология включает столь обширный круг вопросов, что она продолжает занимать ведущее место в океанографии. Однако в настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением лишь тех проблем морской биологии, которые непосредственно связаны с химической океанографией, как и было отмечено во введении.

Организмы следует рассматривать как гетерогенные системы в океане. В процессе жизнедеятельности они извлекают из морской воды одни химические компоненты и выделяют другие. После их отмирания слагающие их вещества вновь возвращаются в окружающую морскую среду. Эти вещества делятся на три категории (фиг. 9.1): собственно биоматериал, включающий как питательные и производные компоненты жизненного цикла, так и самую живую материю, которая состоит из сложных органических соединений; тканевые жидкости; внешние или внутренние скелетные структуры, состоящие из относительно простых минеральных веществ.



Фиг. 9.1. Три типа веществ, из которых состоят морские организмы.

Помимо химической природы веществ, извлекаемых, формируемых и выделяемых в море организмами, в настоящей главе мы рассмотрим также отдельные примеры химических реакций, обусловливающих эти химические превращения. Основные биохимические процессы в море (и в биосфере в целом), вызывающие изменения среды, подразделяются на фотосинтез, обмен, разложение, фиксацию минеральных веществ.

2. ТКАНЕВЫЕ ЖИДКОСТИ

Живые организмы состоят в основном из воды, содержание которой изменяется от 50% в древесине до 99,7% в теле медуз. Значение наиболее доступных опыту явлений часто недооценивается. Раньше вопросу о роли воды в живых организмах уделяли очень мало внимания, считая, что она просто заполняет промежутки между клетками. Теперь же, при быстром развитии молекулярной биологии, начинают все больше отдавать себе отчет в том, насколько значительна и активна в живых клетках роль воды [12] [1], определяющей не только конкретные формы жизни, но и химические реакции — основу жизненных процессов.

[1] См. также сборники «Структура и роль воды в живом организме», изд. Ленингр. ун-та, сб. 1, 1966; сб. 2, 1968; сб. 3, 1970.— *Прим. ред.*

Возникновение интереса к структуре воды и водных растворов и к природе процессов переноса в водной среде (гл. 1—3) связано не с достижениями океанографии, как это по логике вещей должно было бы быть, а с развитием молекулярной биологии и физиологии. Не случайно поэтому, что наиболее детальное исследование структуры воды, опубликованное в США, написано профессором зоологии [37] (второй том монографии, посвященной структуре и функциям биологических мембран).

Зарождение и развитие жизни произошло в океане. Даже те существа, которые покинули море и переселились на сушу, захватили с собой миниа-

Таблица 9.1А

Сравнение состава морской воды и крови человека[1] [13]

Ионы	Основные компоненты			
	морская вода		сыворотка крови человека	
	г/кг	%	г/гк	%
Na^+	10,75	30,7	3,00	34,9
K^+	0,39	1,1	0,20	2,3
Ca^+	0,416	1,2	0,10	1,2
Mg^{2+}	1,295	3,7	0,025	0,3
Cl^-	19,345	55,2	3,55	41,3
SO_4^{2-}	2,701	7,7	0,02	0,2
HPO_4^-	0,000185	0,0005	0,10	1,2
HCO_3^-	0,145	0,4	1,60	18,6

Микрокомпоненты			
Элемент	морская вода, мг/м³	сыворотка крови человека, мг/кг	отношение сыворотка/морская вода
Fe	50	1	20
Zn	5	3,3	660
Cu	5	1,7	340

		В крови в целом	Отношение кровь/морская вода
As	15	0,6	40
Mn	5	0,3—1,5	60—300
Al	120	до 2	17
Pb	5	4—7	800—1400
I	50	0,03—0,1	0,6—2
F	1400	0,5—1	0,36—0,71

[1] Более детально состав тканевых жидкостей описан в работе [1].

Таблица 9.1Б

Относительный состав тканевых жидкостей некоторых морских организмов [74]

Элемент	Морская вода	*Echinus esculentis* (морской еж)	*Homarus vulgaris* (омар)	*Cancer pagurus* (краб)
Cl	180	182	156	156
Na	100	100	100	100
Mg	12,1	12,0	1,5	5,7
S в SO_4	8,4	8,5	2,2	6,7
Ca	3,8	3,9	5,0	4,8
K	3,6	3,7	4,7	4,0

тюрную морскую среду. Ряд явлений постоянно напоминает о нашем морском происхождении. Например, наш половой цикл восходит к ритму приливно-отливных движений. Попросту говоря, человек представляет собой мешок с морской водой. По своему химическому составу различные тканевые жидкости чрезвычайно похожи на морскую воду (табл. 9.1). Как человеческая кровь, так и морская вода являются буферными растворами NaCl. Значения pH тканевых жидкостей, включая кровь, лимфу, спинномозговую жидкость и т. д. животных, изменяются в узких пределах 7,1—7,7, т. е. эти жидкости несколько более нейтральны, чем морская вода (7,5—8,4). Отклонения от состава морской воды в тканевых жидкостях обусловлены эволюционными изменениями или связаны с некоторыми специфическими функциями. Особенно это заметно на примере бóльших, по сравнению с морской водой, концентраций некоторых микрокомпонентов (табл. 9.1).

Эволюционная история химического состава тканевых жидкостей и воды океанов связана достаточно тесно, хотя и не всегда явственно. Некоторые авторитетные ученые утверждают, что солевой состав тканевых жидкостей организмов может дать ключ к расшифровке состава древних морей, в которых эти организмы возникли. Другие придерживаются той точки зрения, что, если учитывать исключительную чувствительность многих морских организмов к колебаниям химического состава воды, соленость земных океанов не могла сколько-нибудь значительно изменяться в течение последних геологических эпох.

Наиболее удивительно отношение Mg/Ca в кровяной сыворотке животных. Если принять содержание Ca за 100, то значение этого отношения для морской воды достигнет 311. Близкая величина получается для примитивных морских организмов (табл. 9.2), а для таких древних форм, как акулы и скаты, она полностью соответствует морской воде.

Таблица 9.2

Отношение Mg/Ca в сыворотке крови некоторых животных [13]

Примитивные морские организмы		Сухопутные и пресноводные организмы		Современные морские рыбы	
Ракообразные	130—196	Человек	25	*Homaris americanus*	34,7
Иглокожие	240—253	Млекопитающие	18—29	*Gadus collarus* (треска)	35,9
Моллюски	214—275	Курица	19	*Pollachius virens* (сайда)	47,0
		Крокодил	33		
		Линь	34		
		Съедобная улитка	11		

В кровяной сыворотке сухопутных и пресноводных животных это отношение на порядок ниже. Любопытно, что большой класс костистых рыб, включающий такие распространенные формы, как треска и сайда, также отличается низким значением этого коэффициента. Следует вывод, что они, будучи в свое время пресноводными формами, вернулись в море в более поздний геологический период.

Поскольку масса биосферы и соответственно общее количество заключенных в ней тканевых жидкостей чрезвычайно малы по сравнению с массой гидросферы, накопление или выделение этих жидкостей не вызывает ощутимых изменений в составе морской воды.

3. БИОМАТЕРИАЛ

Химические элементы, составляющие биоматериал, можно разделить на две группы: присутствующие в органическом веществе в относительно больших количествах и образующие структуру организма, и те, которые

Таблица 9.3

Элементы, присутствующие в растительных клетках и в море [13]

	Структурные элементы			
	Содержание (г) в 100 г сухого веса организма	Моли	Содержание (г) в 1 м³ морской воды (35‰ S)	Отношение содержания в морской воде к содержанию в организме
Водород	7	7		
Натрий	3	0,27	10 750	3600
Калий	1	0,053	390	390
Магний	0,4	0,033	1 300	3300
Кальций	0,5	0,025	416	830
Углерод	30	5	28	1
Кремний (а)	0,5	0,036	0,5	1
Кремний (б)	10	0,71	0,5	0,05
Азот	5	0,71	0,3	0,06
Фосфор	0,6	0,04	0,03	0,05
Кислород в виде O_2 и CO_2	47		90	2
Сера	1	0,063	900	900
Хлор	4	0,23	19 300	4800

	Каталитические элементы		
	Содержание (г) в 100 г сухого веса организма	Содержание (г) в 1 м³ морской воды (35‰ S)	Отношение содержания в морской воде к содержанию в организме
Медь	0,005	0,010	2
Цинк	0,02	0,005	4
Бор	0,002	5	2 500
Ванадий	0,003	0,0003	0,1
Мышьяк	0,0001	0,015	150
Марганец	0,002	0,005	2,5
Фтор	0,001	1,4	1 400
Бром	0,0025	66	26 000
Железо (а)	1	0,050	0,05
Железо (б)	0,04	0,050	1,3
Кобальт	0,00005	0,0001	2
Алюминий	0,001	0,120	120
Титан	0,100		—
Радий	$4 \cdot 10^{-12}$	10^{-10}	25

присутствуют в ничтожных количествах, входя в состав соединений, катализирующих биохимические процессы.

В табл. 9.3 сравниваются содержания структурных и каталитических элементов растительных клеток с составом морской воды, а в табл. 9.4 приводится классификация химических элементов согласно их роли в жизненных процессах. Все основные структурные элементы — H, C, N, O — отличаются низким атомным весом и входят в состав первых двух горизонтальных рядов таблицы периодической системы (табл. А.2). Все структурные и большинство каталитических элементов являются также членами первых рядов. За исключением свинца, элементы с высоким атомным весом нижней части таблицы периодической системы играют в жизненных процессах, видимо, незначительную роль.

Органическое вещество живых клеток состоит в основном из веществ трех типов: протеинов, углеводов и своего рода химических стопоров, называемых липидами и отличающихся растворимостью в органических растворителях. В табл. 9.4Б приводится средний состав этих соединений.

Таблица 9.4А

Роль химических элементов в жизненном процессе

Элементы, необходимые для жизненных процессов
H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Si, P, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, I

Элементы, вероятно, необходимые для жизни
Al, Ti, As, Sn, Pb

Элементы, вероятно, не нужные для жизни
He, Li, Be, Ne, Ar, Sc, Cr, Ga, Ge, Se, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Xe, Cs, Ba, La, редкие земли, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ac, Th, Pa, U

Таблица 9.4Б

Средний состав органических веществ [74]

Состав, %				Относительные весовые количества, C = 100			
Элемент	Углеводы	Липиды	Протеины	Элемент	Морская вода	Липиды	Протеины
O	49,38	17,90	22,4	C	100	100	100
C	44,44	69,056	51,3	P	0,05	3,1	1,4
H	6,18	10,00	6,9	N	0,5	0,88	34,7
P	—	2,13	0,7	S	3150	0,45	1,6
N	—	0,61	17,8	Fe	0,07	—	0,2
S	—	0,31	0,8				
Fe	—	—	0,1				

Таблица 9.4В

Состав скелетного материала (в %) [74]

Вещество	Фораминифера (*Orbitolites marginatis*)	Коралл (*Oculina diffusa*)	Известковая водоросль (*Lithophyllum antillarum*)	Омар (*Homarus* sp.)	Фосфатная брахиопода (*Discinisca lamellosa*)	Кремневая губка (*Euplectella speciosa*)
Ca	34,90	38,50	31,00	16,80	26,18	0,16
Mg	2,97	0,11	4,36	1,08	1,45	0,00
CO_3	59,70	58,00	62,50	22,40	7,31	0,24
SO_4	—	—	0,68	0,52	4,43	0,00
PO_4	сл.	сл.	сл.	5,45	34,55	0,00
SiO_2	0,03	0,07	0,04	0,30	0,64	88,56
$(Al, Fe)_2O_3$	0,13	0,05	0,10		0,44	0,32
Органическое вещество и пр.	2,27	3,27	1,32	53,45	25,00	10,72

Протеины играют основную роль как в микроструктуре, так и в динамических процессах жизни. Можно сказать, что жизнь характеризуется присутствием протеинов (помимо воды), и единственной природной системой, в которой происходит синтез протеинов, является живая клетка. Химический состав протеинов в весовых процентах следующий: 50—55 C, 6—7 H, 20—23 O и 12—19 N. Для протеинов характерно наличие азота, и, как правило, содержание протеинов в растительных и животных материалах определяется путем анализа азота с последующим умножением результата на фактор 100/16, поскольку среднее содержание азота в протеинах составляет 16%.

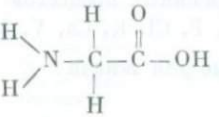
Таблица 9.5

Основные аминокислоты, выделенные из протеинов

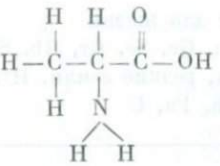
I. Алифатические аминокислоты

А. Моноаминокарбоксильные кислоты

Глицин



Аланин



Валин $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2)COOH$

Лейцин $(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH(NH_2)COOH$

Изолейцин $CH_3 \cdot CH_2CH(CH)_3 \cdot CH(NH_2)COOH$

Серин $HOCH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

Треонин $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2)COOH$

Б. Серусодержащие аминокислоты

Цистеин $HSCH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

Метионин $CH_3SCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

В. Моноаминодикарбоксильные кислоты и их амиды

Аспарагиновая кислота $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

Аспарагин $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

Глутаминовая кислота $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2CH(NH_2)COOH$

Глутамин $NH_2CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

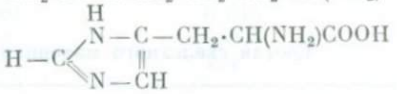
Г. Основные аминокислоты

Лизин $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

Гидроксилизин $NH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH_2)COOH$

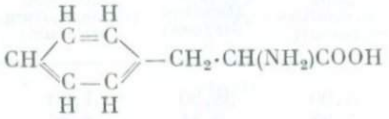
Аргинин $NH_2 \cdot C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$

Гистидин

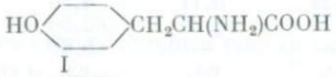


II. Ароматические аминокислоты

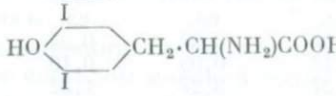
Фенилаланин



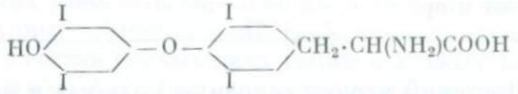
Тирозин



Дииодотирозин

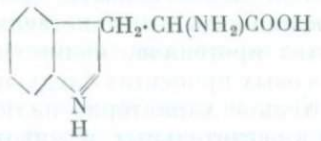


Тироксин

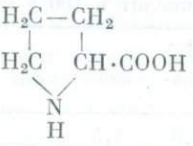
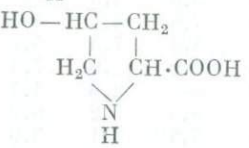


III. Гетероциклические аминокислоты

Триптофан

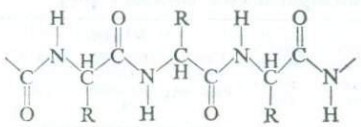


Продолжение табл. 9.5

Пролин	
Гидроксипролин	
Гистидин (см. выше)	

Протеины представлены чрезвычайно крупными макромолекулами. Например, яичный альбумин имеет молекулярный вес 34300, гемоглобин — 64 000. Молочный протеин, бета-лактоглобулин, имеет приблизительную формулу $C_{1864}H_{3012}O_{506}N_{468}S_{21}$.

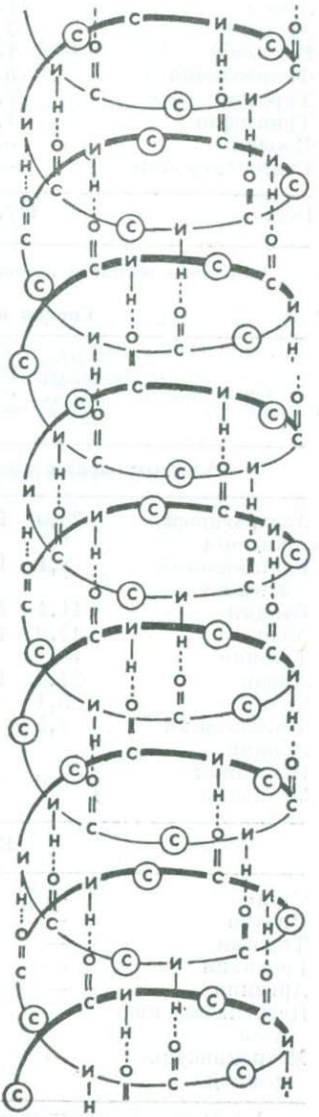
Когда протеин гидролизуется, например при нагревании с кислотой, он распадается на ряд значительно более простых аминокислотных соединений. Аминокислоты имеют общую формулу $R - CH(NH_2)COOH$; основные из них перечислены вместе с соответствующими формулами в табл. 9.5. В протеиновой молекуле аминокислотные сегменты соединены и образуют длинные полипептидные цепи:



Общая форма образованной таким образом макромолекулы может быть волокнистой или глобулярной. Цепи могут переплетаться, изгибаться и завиваться спиралью самыми разнообразными способами. На фиг. 9.2 показан один сегмент типичной альфа-спирали протеиновой молекулы. В табл. 9.6 приведено примерное содержание аминокислот в 100 г некоторых известных протеинов (цифры представляют вес свободных аминокислот, поэтому сумма получается выше 100). В табл. 9.7 сведены данные о составе аминокислот в клетках водорослей. В дополнение к пептидным



связям типа —C — NH— сложные протеины могут быть также связаны неаминокислотными соединениями, известными под названием нуклеиновых кислот.



Фиг. 9.2. α-спираль.

Водородные связи, сохраняющие форму спирали, обозначены пунктирными линиями.

Таблица 9.6

Вес свободных аминокислот в 100 г некоторых протеинов [18]

	β-Лактоглобулин	Гемоглобин (лошади)	Инсулин	Эдестин	Яичный альбумин	Химотрипсиноген	Шелковый фиброин	Желатин	Салмин
Глицин	1,5	5,6	4,5	—	3,1	5,3	43,6	26,9	2,9
Аланин	6,6	7,4	4,4	4,3	6,7	—	29,7	9,3	1,1
Валин	5,7	8,4	7,5	5,7	7,1	10,1	3,6	3,3	3,1
Лейцин	15,5	16,0	12,9	7,4	9,2	10,4	0,9	5,2[1]	1,6
Изолейцин	5,9	—	2,8	4,7	7,0	5,7	1,1		—
Серин	4,1	5,8	5,2	6,3	8,2	11,4	16,2	3,2	9,1
Треонин	5,8	4,4	2,1	3,9	4,0	11,4	1,6	2,2	—
Цистин	3,4	1,0	12,5	1,4	1,0	6,6	—	—	—
Цистеин	1,1	0,4	—	—	1,4	1,3	—	—	—
Метионин	3,2	1,5	—	2,3	5,2	1,2	—	0,9	—
Аспарагиновая кислота	11,2	10,4	7,5	12,8	9,3	11,3	2,8	5,6	—
Глутаминовая кислота	21,5	8,5	18,6	19,3	16,5	9,0	2,2	11,2	—
Амид NH_3	1,3	1,1	1,7	2,2	1,2	1,9	—	0,1	—
Лизин	11,2	8,6	2,5	2,4	6,3	8,0	0,7	4,6	—
Аргинин	2,8	3,6	3,4	16,7	5,7	2,8	1,1	8,6	85,2
Гистидин	1,6	7,9	4,9	2,9	2,4	1,2	0,4	0,7	—
Фенилаланин	3,8	7,9	8,0	5,7	7,7	3,6	3,4	2,6	—
Тирозин	3,8	3,0	12,2	4,5	3,7	3,0	12,8	1,0	—
Триптофан	1,9	—	—	1,4	1,2	5,6	—	—	—
Пролин	5,2	3,9	2,6	4,6	3,6	5,9	0,7	14,8	5,8
Гидроксипролин	—	—	—	—	—	—	—	14,5	—
Всего	117,1	105,4	113,3	108,5	110,5	115,7	120,8	114,7	108,8

[1] Включая лейцин и изолейцин.

Таблица 9.7

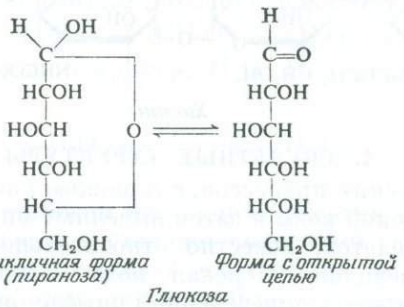
Состав аминокислот в водорослевых клетках [58]

Аминокислоты	*Tetraselmis maculata*	*Dunaliella salina*	*Monochrysis lutheri*	*Syracosphaera carterae*	*Skeletonema costatum*	*Coscinodiscus* sp.	*Phaeodactylum tricornutum*	*Exuviella* sp.	*Amphidinium carteri*	*Agmenellum quadruplicatum*
Азот отдельных аминокислот, % общего содержания азота аминокислот										
Аспарагиновая кислота	26,0	16,5	25,3	35,5	28,0	15,6	14,8	20,0	15,4	17,0
Глутаминовая кислота	8,1	13,6	5,9	5,1	13,5	15,6	12,9	13,1	11,0	17,7
Глицин	11,1	16,8	8,6	11,4	16,5	12,8	15,6	17,6	21,2	16,4
Аланин	15,0	19,0	26,0	11,4	7,5	13,8	17,0	13,1	2,85	15,7
Треонин	—	6,3	5,3	5,1	5,0	7,3	8,7	6,0	+	3,9
Лизин	21,0	12,0	19,6	17,8	+	12,9	7,2	16,6	+	13,8
Валин	5,1	4,2	3,7	5,1	8,5	7,3	6,4	4,0	7,1	2,6
Фенилаланин	7,5	4,5	1,5	2,5	8,0	7,3	11,0	3,5	8,6	5,2
Лейцин Изолейцин Метионин	6,0	6,9	4,0	6,3	13,0	7,3	6,4	6,0	8,1	7,9
Встречаемость других аминокислот[1]										
Серин	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Пролин	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Тирозин	—	+	+	+	—	+	—	—	+	+
Гистидин	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+
Аргинин	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Цистеиновая кислота	—	—	+	—	—	—	+	—	—	—
Метионинсульфоксид	—	+	+	+	—	—	—	+	+	—

[1] + Аминокислота отделена качественно; — аминокислота не обнаружена.

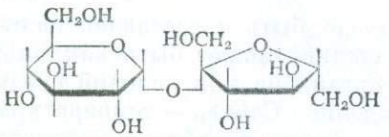
Группа протеинов, имеющих особое значение благодаря своим функциям катализаторов биохимических реакций, называется энзимами.

Углеводы, как показывает само название, состоят из C,H и O, хотя они могут также содержать N или S. Они представляют собой полигидроксильные соединения. D-глюкоза — чрезвычайно важный моносахарид, обнаруженный в крови животных и соке растений, существует в двух формах:



Глюкоза

Олигосахариды образуются при соединении гидроксильной группы одной моносахаридной молекулы с восстановительной группой другой такой же молекулы. Примером может служить обычный сахар (сахароза):



Сахароза

Полисахариды, состоящие из многих структурных элементов, делятся на две группы: скелетные, или структурные, полисахариды, служащие для построения механически прочного внутреннего или внешнего скелета, и пищевые полисахариды, например крахмал, выполняющие функцию обмен-

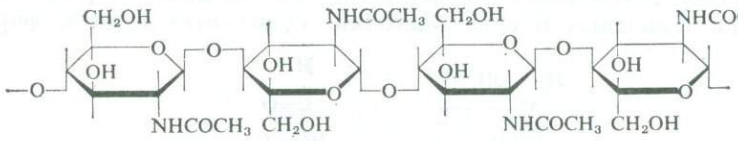
Таблица 9.8

Состав углеводов водорослевых клеток в % сухого веса [58][1]

Вид	Глюкоза	Галактоза	Маннноза	Рибоза	Ксилоза	Арабиноза	Рамноза	Фукоза	Фруктоза	Гексозамин	Гекуроновые кислоты
Chlorophyceae											
Tetraselmis maculata	11,9	2,3	—	0,95	—	—	—	—	—	—	+
Dunaliella salina	17,2	11,8	—	1,7	—	—	—	—	—	—	+
Chrysophyceae											
Monochrysis lutheri	22,1	4,4	—	1,3	3,5	—	—	—	—	—	+
Syracosphaera carterae	9,2	7,1	—	1,5	0,8	1,9	—	—	—	—	+
Bacillariophyceae											
Chaetoceros sp.	3,3	1,5	0,79	0,71	0,4	—	2,8	+	—	—	+
Skeletonema costatum	16,4	1,8	0,87	1,2	—	—	1,0	0,9	—	—	+
Coscinodiscus sp.	2,1	0,4	0,41	+	—	—	0,7	0,5	—	—	+
Phaeodactylum tricornutum	10,7	2,7	3,7	0,72	0,7	—	1,5	—	—	—	+
Dinophyceae											
Amphidinium carteri	19,0	8,4	—	0,9	—	—	+	—	—	—	—
Exuviella sp.	26,8	8,3	—	+	+	—	+	—	—	—	—
Myxophyceae											
Agmenellum quadruplicatum	17,4	3,2	—	1,5	—	—	—	—	3,5	0,3	+

[1] — Сахара не обнаружены; + сахара определены качественно.

ных резервов моносахаридов в организмах животных и растений. Примером важного структурного полисахарида беспозвоночных является хитин, из которого в значительной степени состоят панцири омаров и крабов. В табл. 9.8 приводятся данные о составе углеводов одноклеточных водорослей.



Хитин

4. СКЕЛЕТНЫЕ СТРУКТУРЫ

О деталях химических процессов, с помощью которых организмы извлекают элементы из морской воды и затем выделяют минеральное вещество для построения своих скелетов, известно относительно мало, несмотря на то что их значение очевидно. Морская вода обычно пересыщена $CaCO_3$ (фиг. 7.19); следовательно, в определенном смысле организмы являются просто катализаторами процесса его выделения из раствора. Однако Клауд [9] подчеркивает, что «формирование скелетов происходит и в тех случаях, когда окружающая вода только близка к насыщению или даже недосыщена карбонатом кальция».

Скелетный $CaCO_3$ может быть представлен кальцитом или арагонитом; в первом случае в его составе может быть как много, так и мало магния в зависимости от типа организма или условий среды. Факторы, влияющие на биологическое осаждение $CaCO_3$,— температура, степень насыщения воды $CaCO_3$ и давление. Такие характерные известковые организмы, как кораллы и кокколитофориды, наиболее распространены в тропических зонах океана, где осаждению $CaCO_3$ содействует пересыщение им морской воды (фиг. 7.19), а кинетика процесса ускоряется благодаря повышенной температуре. Кораллы растут при температуре не менее 20° С, поэтому рифы формируются только на мелководье в тропических морях. Наличие скелетного кораллового материала в более холодных и глубоких водах свидетельствует о значительных изменениях обстановки в геологическом прошлом, таких, как опускание суши или повышение уровня океана. В холодных и глубоких водах биологическое извлечение $CaCO_3$ затруднено. В результате этого в холодных полярных морях популяция известковых организмов уменьшается и доминирующими становятся диатомеи, скелет которых состоит из кремнезема.

Аналогичным образом в глубоких водах карбонатные скелетные структуры и раковины редки или недоразвиты. Панцири глубоководных ракообразных содержат меньше кальция, кости глубоководных рыб хрупкие и слабо кальцитизированы, а на глубинах всего 300—400 м карбонатные губки, как правило, уступают место кремнистым формам [74].

Повышение растворимости $CaCO_3$ при увеличении давления — дополнительное препятствие, затрудняющее образование карбонатных скелетов на больших глубинах.

Детали химических процессов, обусловливающих обмен кремния и извлечение из раствора скелетного кремнезема, также остаются невыясненными. Степень окремнения зависит от содержания доступного организмам кремнезема в морской воде. Наиболее кремнистые виды диатомей могут содержать до 25% кремнезема [36, 47, 48, 49].

5. ФОТОСИНТЕЗ

Разнообразие и сложность химических жизненных процессов на нашей планете поразительны. Однако вся эта колоссально сложная система основана на одном единственном типе химического процесса — фотосинтезе.

Жизнь — относительно слабое и временное движение, направленное к организации материи, перед лицом разрушительного стремления к первозданному хаосу. Возможно, что в процессе зарождения и ранней эволюции жизни фотосинтез возник на сравнительно позднем этапе. Однако при последующем развитии жизни он стал первым шагом на пути к организации живой материи, превращению мелких неорганических молекул в крупные органические.

В целом процесс фотосинтеза можно представить формулой:

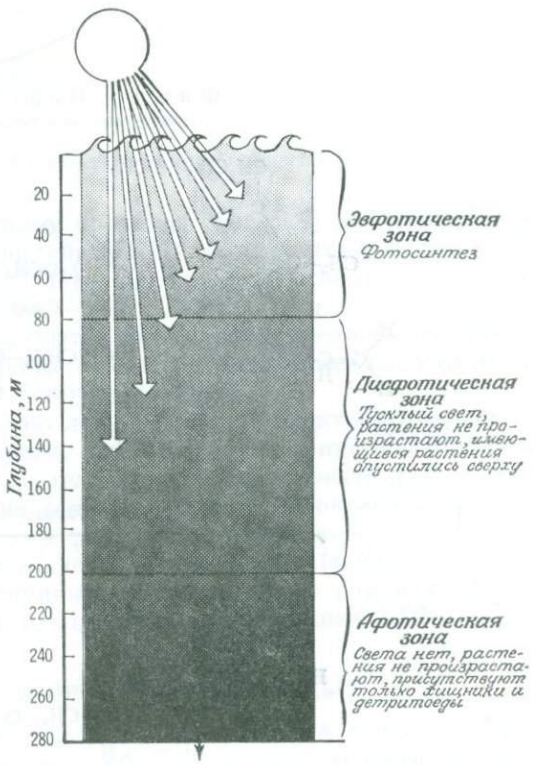
$$nCO_2 + 2nH_2A \rightarrow (CH_2O)_n + nH_2O + 2nA, \qquad (9.2)$$

где H_2A — донор водорода, например, H_2O, H_2S или H_2. Особое значение имеет процесс

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{хлорофилл}]{\text{свет}} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2. \qquad (9.3)$$

Для борьбы жизни с хаосом необходима энергия (около 690 ккал/моль глюкозы в (9.3)), которую и поставляет солнечный свет.

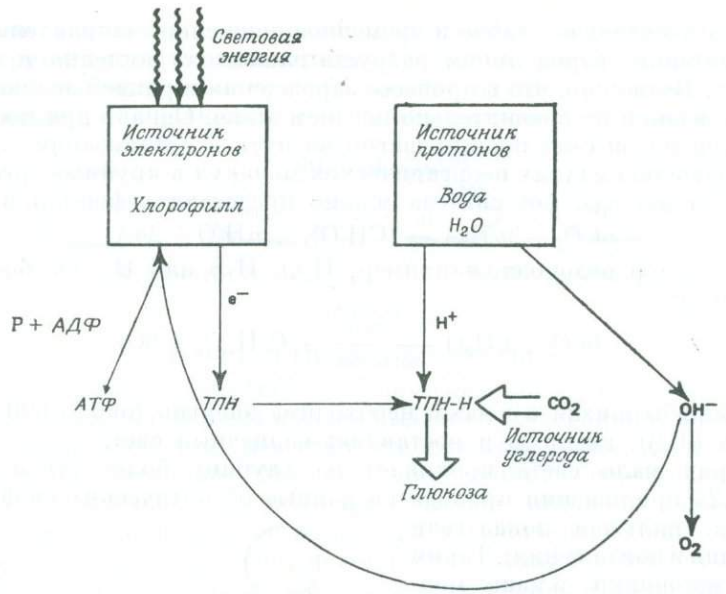
В морях мало света проникает на глубину более 80 м (фиг. 9.3; в табл. А.21 приложения приводятся данные об оптических свойствах морской воды, включая показатели преломления и поглощения). Таким образом, источники жизни морской биосферы в конечном счете ограничены сравнительно тонким поверхностным слоем. В этой эвфотической зоне (фиг. 9.3) благодаря фотосинтетической деятельности фитопланктона осуществляется первый и решительный шаг на пути производства биологического материала. Морские животные питаются фитопланктоном, или теми животными, которые питаются фитопланктоном или животными, которые поедают животных, питающихся фитопланктоном. Остатки этих трапез медленно опускаются в неосвещенные глубокие слои воды, где поедаются детритоедами, которые в свою очередь становятся добычей хищников. Таким образом,



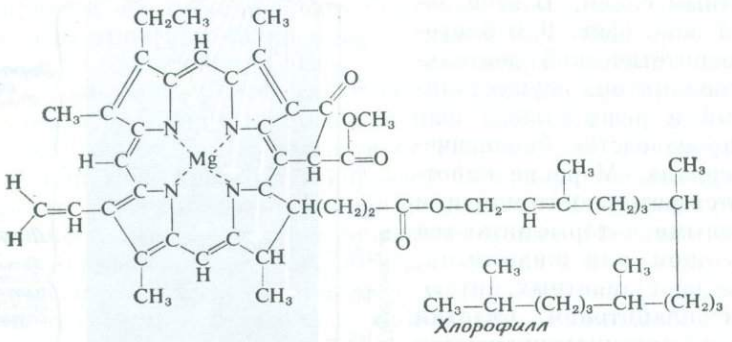
Фиг. 9.3. Проникновение света в морскую воду.

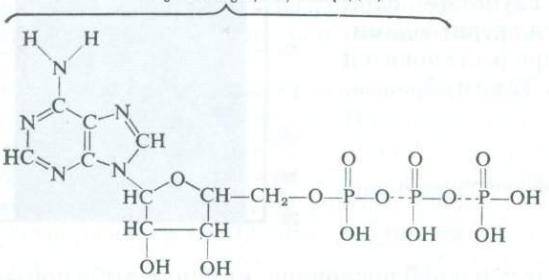
как говорится во фламандской пословице, крупная рыба поедает мелкую рыбу.

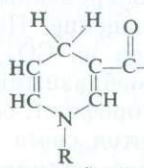
В последние годы наука достигла успехов в раскрытии секретов фотосинтетических процессов [17, 51, 62]. Современные данные показывают, что реакция (9.3) представляет грубое упрощение. Первый этап процесса фотосинтеза — не продуцирование углеводов из CO_2, а превращение световой энергии в химическую, которая разнообразными способами используется затем клетками. Зеленый пигмент — хлорофилл, основной катализатор фотосинтетического процесса, поглощает фотон света (фиг. 9.4), приводя таким образом свои электроны в возбужденное состояние. Это дает возможность хлорофиллу выполнять роль источника электронов для построения аденозинтрифосфата (АТФ).

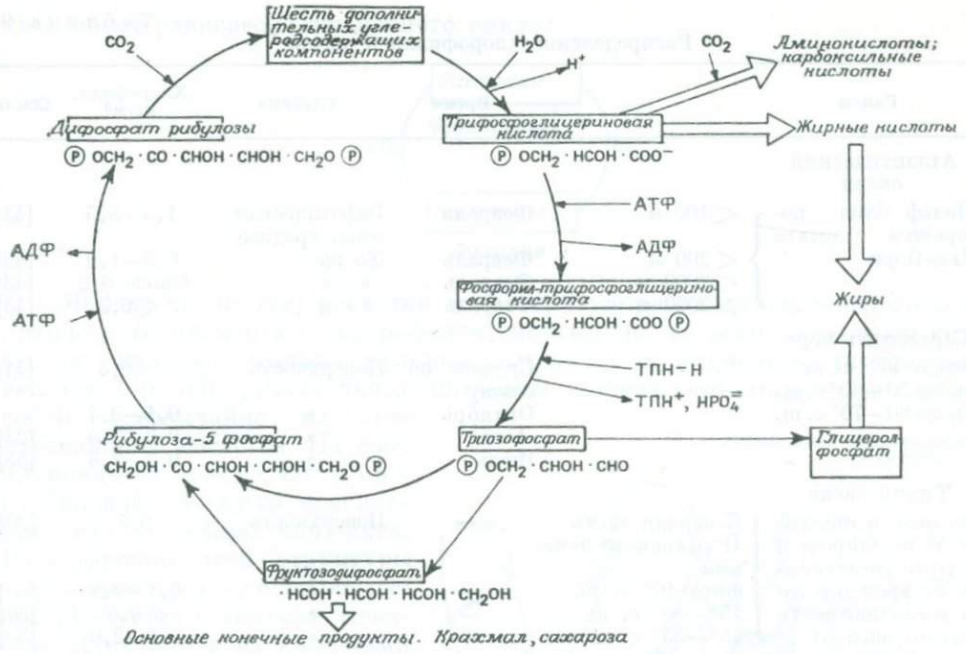


Ф и г. 9.4. Процесс фотосинтеза.









Ф и г. 9.5. Продукты фотосинтетического процесса.

Молекулы воды служат источником протонов (фиг. 9.4). Из электронов, протонов и нуклеотида трифосфопиридина (ТПН) формируется восстановленный нуклеотид трифосфопиридина (ТПН—Н), который и вызывает восстановление CO_2 и образование глюкозы.

В результате фотосинтеза образуются не только углеводы, но также жирные кислоты, жиры, карбоксильные кислоты и аминокислоты, как показано на чрезвычайно упрощенной диаграмме (фиг. 9.5).

Концентрацию хлорофилла можно легко измерить спектрофотометрически. Несмотря на некоторые трудности, например идентификацию пигмента живых и мертвых клеток, этот показатель можно использовать для определения продукции фитопланктона на отдельном участке океана в течение некоторого времени. Содержание хлорофилла в морской воде уменьшается с глубиной (табл. 9.9), меняется в зависимости от сезона (табл. 9.9 и 9.10) и является высоким, хотя и изменчивым, в прибрежных районах. Холм-Хансен и Бут [28] приводят ряд данных определения в океанах АТФ.

6. ОБМЕН ВЕЩЕСТВ В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ

При сравнении фотосинтетического процесса растений с дыхательным обменом веществ в организме животных выявляется ряд интересных черт сходства и различия. При фотосинтезе, как мы видели, поглощается энергия и при восстановлении простых химических соединений образуются более сложные вещества. В системе же дыхательного обмена пищевой материал, например углеводы, окисляется:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{энергия}, \qquad (9.4)$$

а освобождающаяся энергия используется организмом самыми разнообразными способами, начиная от поддержания температуры тела у теплокровных животных и кончая мускульными движениями. Таким образом, в общей схеме природных явлений фотосинтез растений и дыхание животных — химически противоположные и дополняющие друг друга процессы, которые

Таблица 9.9

Распределение хлорофилла в океане[1]

Район		Время	Глубина	Хлорофилл, мг/м³	Ссылка
Атлантический океан					
Шельф близ побережья штата Нью-Йорк	< 100 м	Февраль	Эвфотическая зона, среднее	1,5—3,5	[43]
	< 200 м	Февраль	То же	0,3—1,0	[43]
	< 2000 м	Февраль	» »	Около 0,2	[43]
	> 2000 м	Февраль	» »	< 0,2	[43]
Саргассово море					
Около 40° с. ш.		Среднее по сезону	Поверхность	0,3	[31]
Около 50—60° с. ш.		Октябрь	»	0,1—0,4	
Около 60—70° с. ш.		Лето	»	0,3—2,0	[23]
		Июль	»	0,3—2,8	[55]
Тихий океан					
Среднее в квадрате 5° по широте и долготе независимо от времени года (восточная часть Тихого океана)	Северная часть Перуанского течения	—	Поверхность	0,7	[30]
	около 10° с. ш.	—	»	0,1—0,8	[30]
	15°—40° с. ш.	—	»	< 0,3	[30]
	45°—55° с. ш.	—	»	0,2—2,0	[30]
Северо-западная часть Тихого океана, около 160° в. д.	30°—40° с. ш.	Лето	Эвфотическая зона, среднее	0,2 или менее	[69]
	40°—50° с. ш.	Лето	То же	0,2—0,6	[69]
Юго-западная часть Тихого океана	20°—30° с. ш.	Апрель	Поверхность	Около 0,1	[32]
	30°—35° с. ш.	Декабрь	То же	< 0,2	[33]
	35°—40° с. ш.	Июнь	» »	0,4—0,6	[32]
	30°—35° с. ш.	Апрель	» »	0,2—0,6	[33]
Чукотское море		Август	Поверхность до 50 м	Около 0,2—10	

[1] Последние данные о содержании хлорофилла во взвешенном органическом веществе Северного моря приведены в работе Стила и Бэрда [70].

Таблица 9.10

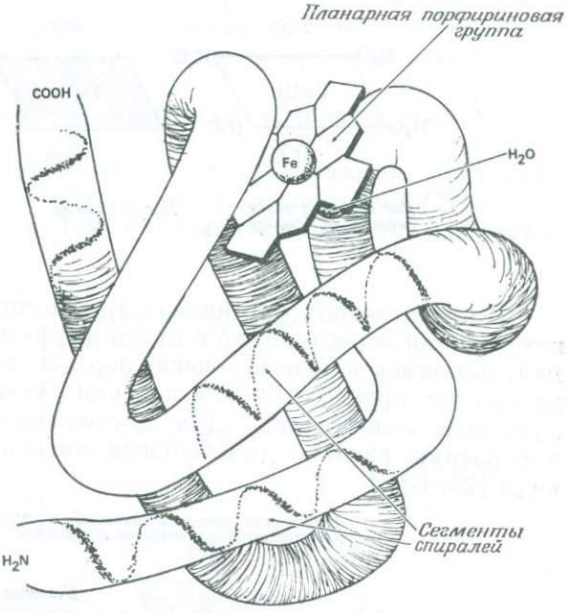
Изменения содержания хлорофилла-а в прибрежной зоне [58]

Район	Время	Глубина, м	Хлорофилл-а, мг/м³	Литература
Залив Департчер-Бей, Британская Колумбия	Январь	5	Около 0,6	[57]
	Март	5	0,3—14	[57]
	Июнь	5	4—28	[57]
	Август	5	2—3	[57]
	Октябрь	5	Около 1,0	[57]
Проливы Герлаха и Бренсфилда, Антарктида	Лето	Поверхность	0,5—17,8	[6]
Пролив Лонг-Айленд	Январь	Поверхность	5—10	[67]
	Февраль	»	10—20	
	Май	»	4—5	
	Август	»	10—25	
	Октябрь	»	3—5	
Западное побережье, остров Северный, Новая Зеландия	Август	Поверхность	1—91	[8]

сохраняют равновесие жизненного цикла:

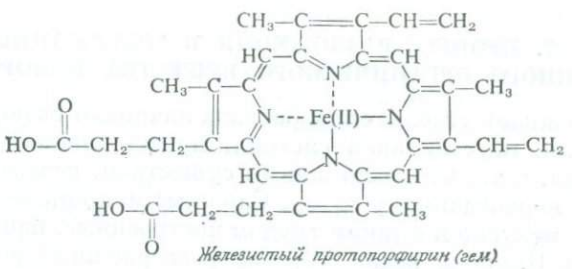


Многие (но не все) растения характеризуются наличием зеленого каталитического пигмента — хлорофилла; многим (но не всем) животным свойственно наличие обычных красных дыхательных пигментов, гематиновых веществ [46, 83]. Дыхательные пигменты высших животных представляют собой чрезвычайно сложные протеиновые вещества. На фиг. 9.6 показана только часть миоглобиновой молекулы красного пигмента мышечной ткани кита. Расшифровка этой структуры с помощью трехмерного рентгеноструктурного анализа Кендрью, Перутцем и их коллегами в Кембриджском университете — величайшее достижение современного структурного анализа, которое было вознаграждено по достоинству присуждением Нобелевской премии в 1962 г. [39, 41]. Гемоглобин, красный пигмент крови человека, содержит четыре структурных единицы, подобных той, которая изображена на фиг. 9.6.



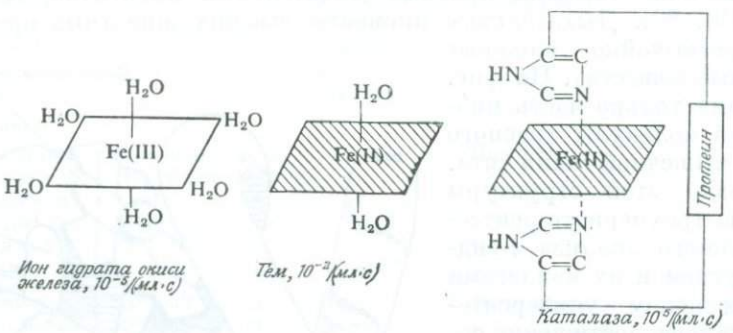
Ф и г. 9.6. Часть миоглобиновой молекулы [40].

На фиг. 9.6 видна сфера, окруженная несколькими многоугольниками, лежащими в одной плоскости. Это функциональный центр катализатора, гематиновая группа, состоящая из Fe(II), окруженного планарной кольцевой системой порфиринов. Гематиновая группа явно похожа на хлорофилл (см. выше), однако место магния в ней занято железом. В свободном геме 5-я и 6-я координационные позиции вокруг железа, т. е. выше и ниже порфиринового кольца, заняты молекулами воды, в то время как, например, в гемоглобине одна из этих молекул замещена гигантским протеиновым комплексом. Несмотря на то что железо — наиболее распространенный элемент,



Железистый протопорфирин (гем)

гемоподобные вещества некоторых морских организмов содержат другие переходные элементы. Ключевые биологические макромолекулы прошли свой эволюционный путь развития параллельно с эволюционным развитием организма в целом. Прослеживание подобных эволюционных путей открыло широкий простор для гипотез истории жизни на нашей планете [34, 85]. Окислительно-восстановительная реакция Fe(II) — Fe(III) играет весьма разнообразную и чрезвычайно важную роль в биологических системах, и первостепенной «целью» в ходе эволюционного развития содержащих железо молекул было увеличение их каталитических возможностей. Так, Келвин [7] наглядно продемонстрировал значительное увеличение каталитической активности в процессе разложения перекиси водорода при переходе от свободного иона закиси железа в водном растворе к энзимной каталазе.



В очень мелких организмах транспортировка кислорода к пунктам его потребления осуществляется путем диффузии, тогда как в крупных организмах, например в теле человека, перенос молекулярного кислорода, необходимого для процесса (9.4), к клеткам различных частей организма является функцией гемоглобина. Для достижения этой цели кислород вступает в обратную связь с дыхательным пигментом, освобождая одну молекулу воды [26, 38].



Отдельные стороны этого равновесия недостаточно выяснены и, видимо, весьма сложны: четыре гема в гемоглобине взаимодействуют так, что последовательные добавления O_2 неэквивалентны. Неспособность связанного O_2 окислить Fe(II) вызывает противоречивые мнения, а равновесие сопровождается, видимо, значительными структурными изменениями [53, 59].

7. ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРСКОЙ ВОДЕ

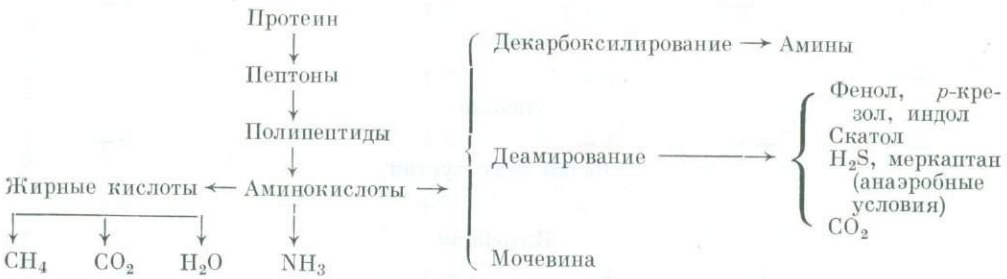
Как только жизнь угасла, силы распада начинают свою разрушительную работу. Хрупкая, неустойчивая система, представленная живым организмом, распадается, и то, что было живым существом, исчезает, а его материя возвращается к первозданному хаосу. Сложные макромолекулы — протеины и углеводы, так искусно и с таким трудом построенные, начинают разрываться и ломаться, и Природа ведет себя как рассерженный ребенок, разбрасы-

вающий куски сломанной игрушки. Более крупные остатки организмов образуют органическую взвесь, мелкие же растворяются и пополняют запас растворенного в морской воде органического вещества.

При последующем обзоре проблемы происхождения жизни в Океане и на Земле мы рассмотрим вероятность образования органических молекул из мелких неорганических, однако и теперь с полной уверенностью можно сказать, что подавляющая часть растворенного в морской воде органического вещества возникла в результате действия не созидательных, а разрушительных сил. Джеффри и Худ [35] предположили, что в дополнение к разложению отмерших организмов источниками растворенного в морской воде органического вещества являются выделения живых организмов, выщелачивание почв, процессы обмена и разложения в осадках. Большая часть живого органического вещества в океане представлена фитопланктоном, и, видимо, менее 10% его массы превращается в вещество тел животных. Значительная часть взвеси может состоять из остатков организмов, и Дуурсма [14] пришел к выводу, что растворенное органическое вещество происходит в основном из отмершего фитопланктона и органического детрита, а не из выделений живых клеток.

В процессе своего роста морские водоросли выделяют около 3—6% ассимилированного углерода, а некоторые виды — до 10—25%. Из общего количества выделенного углерода 9—38% (иногда меньше) приходятся на долю гликолевой кислоты, а 0,2—10% — на долю протеинов [27].

Схема распада протеинов в природных условиях может быть представлена в следующем виде:



Процесс разложения — не просто переход от сложных молекул к простым, хотя окончательный результат именно таков. Бактерии играют в этом процессе важную роль, и при их участии происходит промежуточный синтез сложных веществ из простых попутно с распадом крупных молекул.

Гетеротрофные микроорганизмы, в основном и вызывающие процесс разложения, концентрируются близ твердых поверхностей, например на частицах взвеси. Таким образом, сравнительно нестойкие компоненты сохраняются в морской биосфере лучше, чем в земной. Кроме того, количество первоначально растворенного органического вещества в морской воде должно находиться в обратной зависимости от количества взвеси [15].

Находится ли растворенное в морской воде органическое вещество в истинном растворе или в виде коллоидов, пока не известно. Учитывая, что концентрации его низки, разрешить этот вопрос чрезвычайно трудно. Активная сорбция органического вещества на гидроокислах железа и алюминия позволяет предположить, что в океане часть органического материала сорбируется на коллоидных и более крупных частицах этих соединений.

Растворенные органические вещества в океане представлены, как и следует ожидать, в основном протеиновым материалом, углеводами и продуктами их распада. Липиды составляют меньшую часть живой материи, однако они, вероятно, также должны быть обнаружены, так как представляют собой более устойчивые соединения, чем преобладающие в живом веществе пр

теины и углеводы [15]. Попутно заметим, что незначительная часть растворенного в морской воде органического вещества образуется в результате процессов разложения на суше или из материалов континентальной биосферы.

Дуурсма [15] составил обширную сводку данных о месте взятия пробы, концентрации и исследованиях органических соединений, обнаруженных в морской воде, включая углеводы, протеины и их производные, алифатические, карбоксильные и гидрокси-карбоксильные кислоты, а также биологически активные вещества, в частности витамины. Поэтому здесь мы ограничимся рассмотрением результатов некоторых последних работ.

Таблица 9.11

Растворенные аминокислоты в морской воде [1] [56]

Распределение на указанных глубинах					
10 м	500 м	900 м	1500 м	3000 м	3500 м
Глутаминовая кислота					
+++	+++	+++	+++	+++	+++
Лизин					
+++	+++	+++	+++	+++	+++
Глицин					
+++	+++	+++	+++	+++	+++
Аспарагиновая кислота					
++	+++	+++	+++	++	+++
Серин					
++	+++	+++	++	+	++
Аланин					
++	++	++	++	++	++
Лейцин					
++	++	++	++	++	++
Валин плюс эустин					
++	++	++	++	+	++
Изолейцин					
++	++	+	++	+	+
Орнитин					
+	++	+	+	+	+
Метионин сульфоксид					
+	+	+	+	+	+
Треонин					
+	+	+	+	+	+
Тирозин и фенил анин					
+	+	+	+	+	+
Гистидин					
+	+	+	+	+	+
Аргинин					
+	+	+	+	+	+
Пролин					
+	+	+	+	+	+
Метионин					
+	+	+	+	+	+

[1] Порядок распространенности: +++ много, > 1 мг/м³; ++ средне, 1—0,5 мг/м³; + мало, < 0,5 мг/м³.

Таблица 9.12

Жирные кислоты, выделенные из морской воды [82]

Район	Глубина отбора пробы, м	Глубина моря, м	Объем воды для экстракции, л	pH экстракции	В микрограммах на литр												Смешанные	№ основных	Всего мкг/л
					Насыщенные						Ненасыщенные			Неизвестно					
											моно-		ди-						
					C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{16}	C_{20}	C_{22}	C_{16} (C=C)	C_{18} (C=C)	C_{16} (C=C)	C_z	C_y	C_z			
31°40′ с. ш. 119°35′ з. д.	1000	3290	19,0	1,30	2,3	4,3	20,9	14,2	1,8	1,4	0,3	8,3	1,4	—	—	—	1,6	13	56,5
32°40′ с. ш. 118°09′ з. д.	1200	2020	18,1	3,10	0,4	1,8	14,6	22,2	8,1	Следы	—	—	—	6,6	15,5	14,1	6,4	14	89,7
32°40′ с. ш. 118°09′ з. д.	1500	2020	19,0	2,88	0,2	1,3	7,9	14,0	7,0	Следы	—	—	—	3,3	10,1	9,2	7,4	14	60,4
25°19′ с. ш. 114°05′ з. д.	1957	4070	20,0	2,30	0,3	2,5	12,2	17,7	5,4	—	—	—	—	6,2	13,1	10,1	4,2	14	71,7
46°46′ ю. ш. 123°57′ з. д.	2427	4330	15,4	2,23	1,5	1,6	3,2	7,1	Следы	—	—	—	—	Следы	Следы	Следы	6,7	10	20,1
26°45′ с. ш. 123°00′ з. д.	987	4280	20,0	7,50	0,7	2,9	11,1	8,9	2,5	—	0,8	1,4	1,0	—	—	—	3,6	10	32,9
31°41′ с. ш. 119°35′ з. д.	1020	3570	19,0	7,50	0,5	1,9	8,3	6,5	1,5	—	—	3,0	2,9	—	—	—	0,1	10	32,2
46°46′ ю. ш. 123°57′ з. д.	2427	4330	15,3	7,58	0,3	0,4	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	3,4
32°40′ с. ш. 118°09′ з. д.	1500	2020	56	4,5	0,3	0,5	1,5	3,7	2,1	Следы	—	—	—	1,0	2,0	2,5	2,7	10	16,3

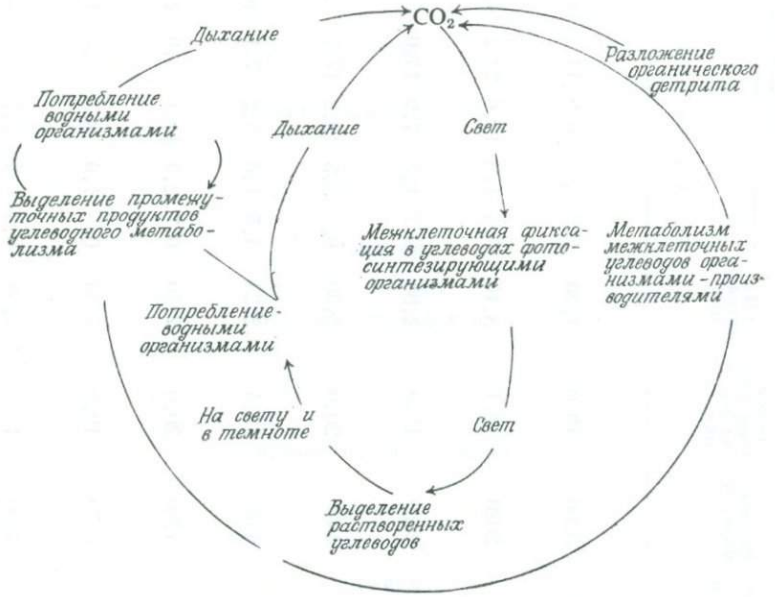
Тацумото с сотрудниками [76] исследовали концентрацию растворенных аминокислот в приповерхностных водах. То же сделали Парк и др. [56] для глубинных вод, пользуясь методом хроматографии на ионообменных смолах. Последняя работа показала, что определимые аминокислоты «распределены в большом интервале глубин сравнительно равномерно» (табл. 9.11). Этого и следовало ожидать для истинно растворенных веществ в хорошо перемешиваемой океанской воде. Из табл. 9.11 следует, что в морской воде наиболее распространены аминокислоты: глютаминовая и аспарагиновая, лизин, серин, аланин, лейцин и валин (формулы см. в табл.9.5). Фреонин — также распространенная аминокислота, хотя это и не отражено в табл. 9.11.

Вильямс [82] выделил из морской воды жирные кислоты с помощью экстракции растворителями и определил кислоты с различным количеством атомов углерода методом газовой хроматографии (результаты приведены в табл. 9.12). Ушаков и др. [78] исследовали жирные кислоты в Черном море.

Кояма и Томпсон [44] проанализировали приповерхностные воды северо-западной части Тихого океана на простые карбоксильные кислоты — уксусную, муравьиную и молочную — и обнаружили содержания до 1,4 мг/л, уменьшающиеся по мере удаления от берега.

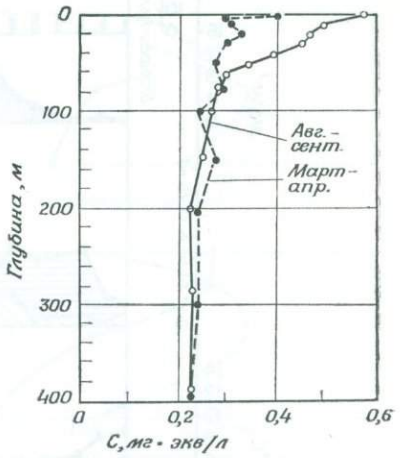
Содержание растворенных углеводов в морской воде близ мыса Код изменяется в пределах 0,40—1,00 мг/л [81]. Оно подвержено сезонным колебаниям, повышено в приповерхностных водах по сравнению с глубинными и явно связано с активностью фитопланктона.

На основе этих данных, а также полученных при исследовании прибрежного эвтрофного бассейна была предложена следующая схема цикла CO_2 — углеводы:



Содержание в морской воде углеводов и содержание других растворенных органических соединений, как правило, подчиняются одним закономерностям: повышены и изменчивы на мелководье, особенно близ берегов; понижены и равномерны в глубоких слоях воды; подвержены сезонным колебаниям (фиг. 9.7) и в значительной степени зависят от биологической деятельности (фиг. 9.8). Биологическая активность (в частности, факторы, влияющие на рост популяций фитопланктона) была детально изучена Стриклендом [73] и Провасоли [61] и до некоторой степени отображена на фиг. 9.8.

О содержании в морской воде витаминов также получен ряд данных, обобщенных в упоминавшейся выше сводке Дуурсма [15]. Проведенные недавно биологические исследования тиамина (витамина B_1) в северной части Тихого океана и заливе Аляска [54] показали, что в мелких, особенно прибрежных, водах его содержание относительно повышено, но изменчиво,



Ф и г. 9.7. Содержание легко окисляемого растворенного органического вещества в вертикальном разрезе течения Ирмингера [19].

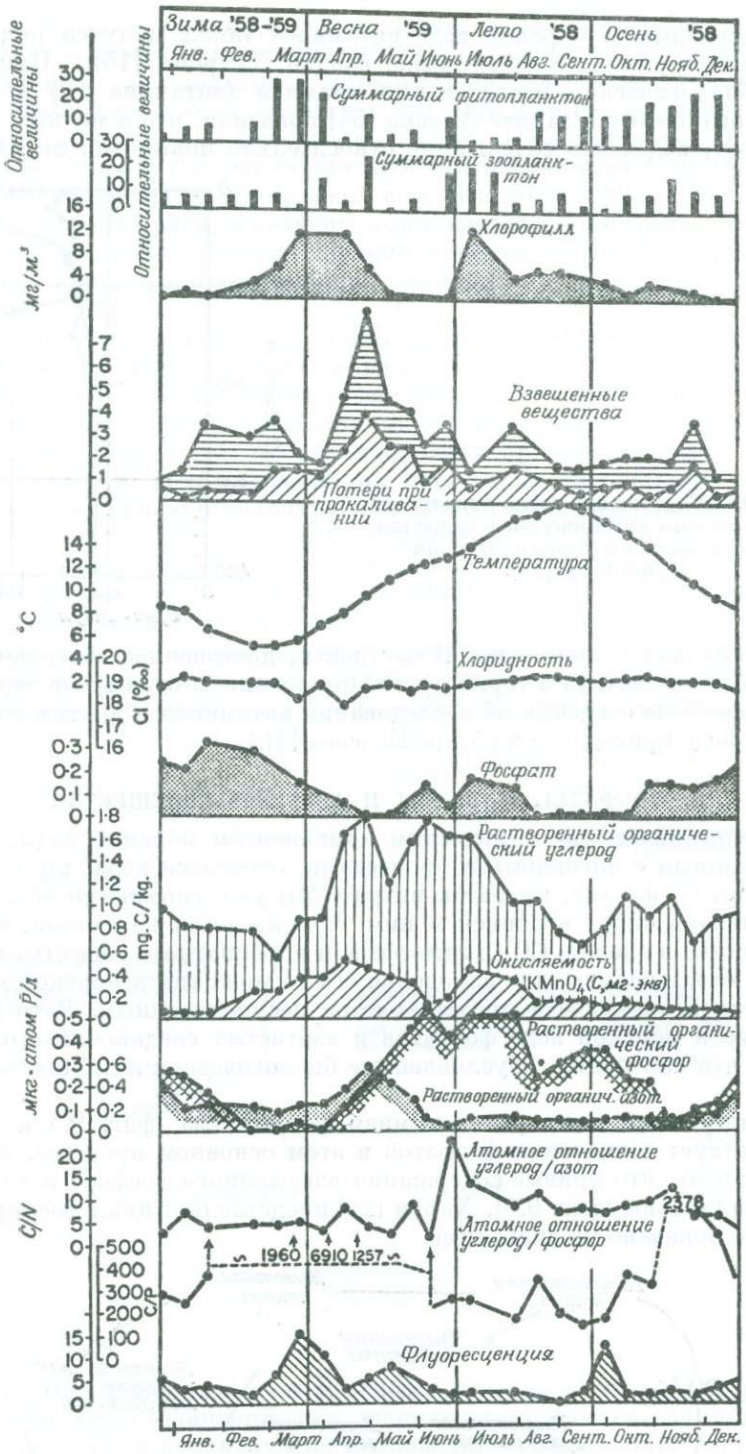
а в глубоких водах понижено. В частности, повышенное содержание этого вещества было отмечено в термостратифицированном слое выше термоклина. (Более подробные сведения об исследовании витаминов и других соединений в морской воде приводятся в обзоре Белсера [4].)

8. ФОСФАТЫ, НИТРАТЫ И АЗОТИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

К «неорганическим» химическим компонентам морской воды, наиболее тесно связанным с жизненными процессами, относятся вода, кислород, карбонат, силикат, фосфат, нитрит и нитрат. Мы уже упоминали об этих веществах, а теперь снова вернемся к ним. Что касается карбоната, то запасы этого вещества в океане, CO_2 в атмосфере и карбонатного вещества в породах и осадках столь велики, что изменение его содержания в морской воде из-за биологической активности представляется несущественным. В то же время содержание в морской воде фосфатов и азотистых соединений столь незначительно, что изменения, обусловленные биологической активностью, весьма заметны.

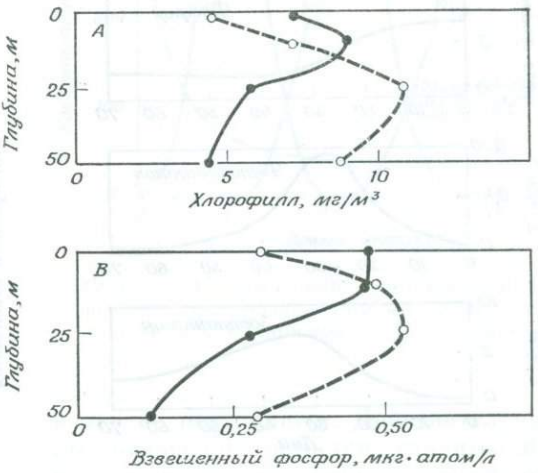
Рассмотренный нами ранее химизм фотосинтеза (фиг. 9.4 и 9.5) явно свидетельствует о значении фосфатов в этом основном процессе. Не удивительно поэтому, что кривые содержания взвешенного фосфора и хлорофилла почти параллельны (фиг. 9.9). Харви [24] представляет цикл фосфора в океане, как это показано на диаграмме.





Ф и г. 9.8. Сезонные изменения в распределении растворенного органического вещества и связанные с этим параметры [15].

В отношении этой схемы следует лишь добавить, что неорганический растворенный фосфор находится, вероятно, в виде HPO_4^{2-}, а не в виде ортофосфата PO_4^{3-}. Фосфор может находиться в самых разнообразных формах — растворенной неорганической, растворенной и взвешенной органической и, вполне вероятно, взвешенной неорганической (сорбированный фосфор). Обычно преобладающей формой является растворенный ортофосфат, но соотношение форм зависит от сезона. Так, содержание растворенного органического фосфора и в меньшей степени детритного фосфора фитопланктона и зоопланктона в Ла-Манше достигает четко выраженного максимума в конце весны на глубине 70 м. В табл. 9.13, составленной по данным Коррелла [11], приведены данные о составе взвешенного фосфора. В приповерхностных водах Берингова моря и залива Аляска содержание органического фосфора может достигать 47% от общего содержания фосфора, тогда как на глубине свыше 200 м преобладает неорганический фосфор [Wardani, 1960].



Фиг. 9.9. Сравнение содержаний хлорофилла и взвешенного фосфора в водах залива Мэн [42].

Цикл фосфора, как было показано выше, не является в полном смысле слова замкнутым. Например, известен обмен этим элементом между морской водой и донными осадками, причем при взмучивании осадков он может приобрести большое значение [60].

Итог фосфорного цикла заключается в общем перемещении фосфорных соединений в нижние слои океанской воды. Содержание фосфора в воде в значительной степени зависит также от океанских течений. В опускающихся

Таблица 9.13

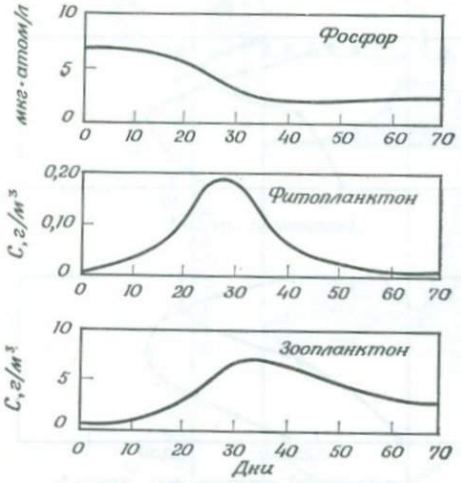
Типы взвешенного фосфора в водах Антарктики

Растворенный Р, более 90%		
Взвешенный Р, 3—7,5%	Органический фосфор, растворимый в кислотах	3—15%
	Фосфолипид	4—29%
	Ортофосфат	12—59%
	Олигополианионы	3—11%
	РНК-полифосфат	15—74%

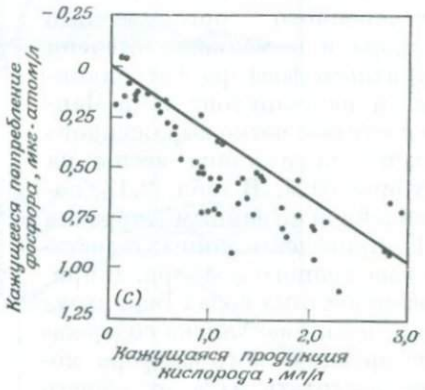
антарктических водах оно составляет около 85 мг/м³. По мере того как глубинное Антарктическое течение движется к северу, содержание фосфора в его водах падает до 60 мг/м³ и ниже [24].

Фосфор можно рассматривать как первостепенный по своему значению биогенный элемент фитопланктона, который в свою очередь является пищей зоопланктона. Таким образом, по мере того как популяция представителей каждого из звеньев этой цепи увеличивается, концентрация в предыдущем звене уменьшается (фиг. 9.10). Концентрации биологически заменимых компонентов морской воды тесно связаны, и между ними можно установить интересные и важные корреляции [63].

В ходе фотосинтетического процесса потребляется фосфат и освобождается кислород; таким образом, между этими двумя компонентами существует обратная связь (фиг. 9.11). При детальном исследовании содержания фосфора и кислорода в Атлантическом океане по программе МГГ в 1957—1958 гг. было установлено, что эта взаимозависимость соблюдается [52].

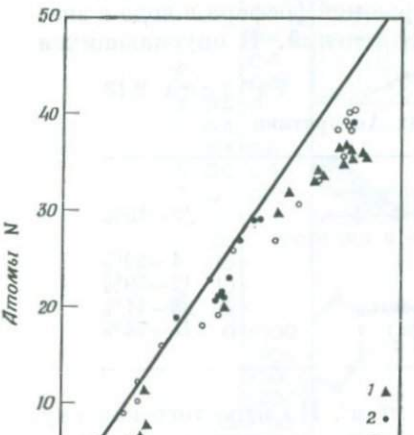


Ф и г. 9.10. Идеализированная последовательность явлений в эвфотической зоне во время весеннего цветения планктона [70].



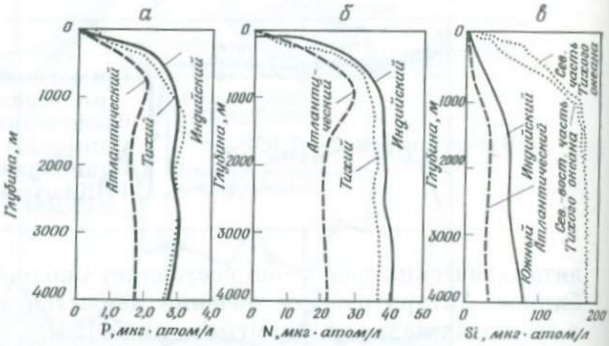
Ф и г. 9.11. Отношение между кажущимся потреблением фосфатов (мкг·атом/л) и кажущейся продукцией кислорода (мл/л) на станциях близ побережья штатов Вашингтон и Орегон в июне [72].

Много лет назад Харви [25] указывал, что фитопланктон потребляет одновременно фосфат и нитрат и поэтому содержание обоих компонентов должно меняться аналогичным образом, а отношение N/P должно оставаться

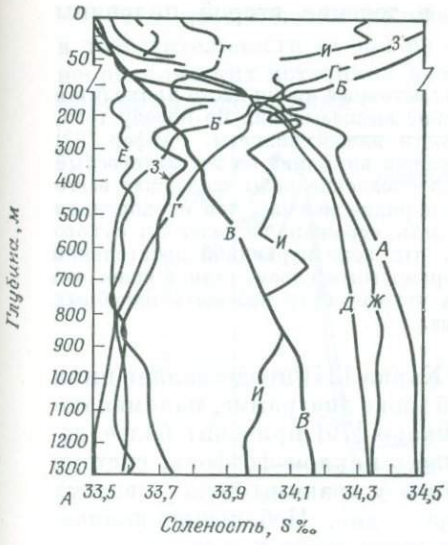


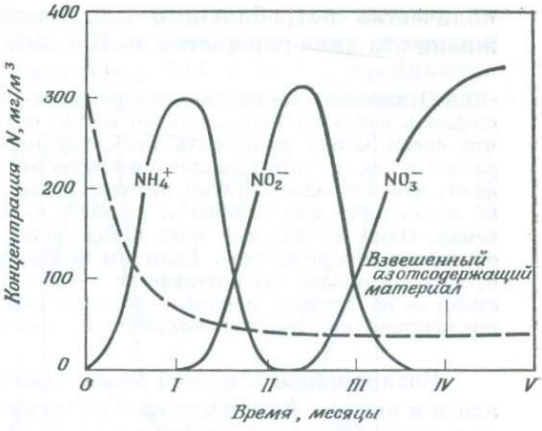
Ф и г. 9.12. Отношение N/P в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах [74].

1 — Тихий океан; *2* — Атлантический океан; *3* — Индийский океан.

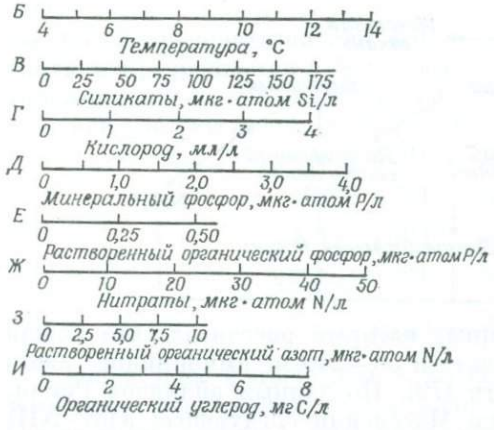


Ф и г. 9.13. Вертикальное распределение фосфатов (*а*), нитратов (*б*) и силикатов (*в*) в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах [74].





Ф и г. 9.15. Выделение азотсодержащих веществ при разложении фитопланктона в аэрируемой морской воде в темноте.



Ф и г. 9.14. Распределение биологически важных веществ в водах у побережья южной Калифорнии [29].

в океане постоянным. Действительно, это отношение остается удивительно постоянным (в атомном выражении оно составляет 15:1; см. табл. 6.4), хотя имеются исключения, особенно в замкнутых водоемах или приповерхностных водах [2]. На фиг. 9.12 показано отношение N/P в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах. Сравнение фиг. 9.13, *а* и 9.13, *б* показывает, насколько близки профили концентраций N и P в океанах. Аналогичные корреляции намечаются между содержаниями фосфата и силиката или нитрата и силиката, однако они менее выдержаны (фиг. 9.13, *в*), возможно, потому, что концентрация силиката в значительной степени определяется геологическими условиями.

Профили, выполненные близ побережья Калифорнии Холм-Хансеном и др. [29] (фиг. 9.14), могут служить обобщением упомянутых выше взаимозависимостей. Здесь вновь следует отметить сходство в распределении нитрата (G) и фосфата (E) и их обратную связь с O_2 (D). Измерялись также содержания витамина B_{12}, аммиака и аминокислот.

При разложении органического вещества в океанах азот освобождается в основном в форме аммиака NH_3, который затем окисляется сначала до нитрита NO_2^-, затем до нитрата NO_3^- [80] (фиг. 9.15). Окисление до NO_3, видимо, ускоряется бактериями и в открытом океане происходит большей частью непосредственно ниже зоны фотосинтеза. Окисление может также происходить фотохимически в верхнем слое воды толщиной около одного метра благодаря растворенному в воде свободному кислороду в присутствии каталитических поверхностей, хотя оценить относительное значение подобных процессов пока невозможно.

В дополнение к процессам разложения азотистый материал поступает в океанскую воду из выделений живых организмов, в основном в виде полипептидов и в меньших количествах в виде амидов.

На ранних стадиях роста организмы могут выделять до 50% общего

количества потребляемого ими азота, затем в течение второй половины жизни эта доля снижается до 10—20% [61].

Отклоняясь несколько в сторону, заметим, что в настоящее время часто приходится слышать некомпетентные, однако весьма оптимистические высказывания по поводу того, что океан может разрешить проблему перенаселенности нашей планеты. Райфер [68] делает в связи с этим вполне уместную оговорку, обращая внимание на тот интересный факт, что наиболее богатые питательными веществами океанские воды «содержат всего 60 мкг·атом/л, или 0,00005%, азота, т. е. на четыре порядка меньше, чем плодородная земля. Один кубический метр такой воды мог бы дать «урожай» не более 5 г сухого органического вещества». Если мы вспомним о том, что зона первичной питательной продукции океана ограничивается очень тонким поверхностным слоем, станет ясно, что океан — не готовая панацея, которая позволила бы человечеству избежать пагубных последствий своего безответственного воспроизводства.

Возвращаясь к нашей теме, отметим, что Харви [24] представляет цикл азота в океане, как это показано на приводимой ниже диаграмме, напоминающей рассмотренный ранее цикл фосфора (Ваккаро [79] приводит более детализированный цикл). Здесь, как и в случае с циклом фосфора, система не является закрытой. При этом для азота обмен у границы вода — воздух имеет большее значение, чем у границы вода — дно. Небольшие количества NH_4^+ и NO_3^- поступают в океан за счет речного стока и дождей.

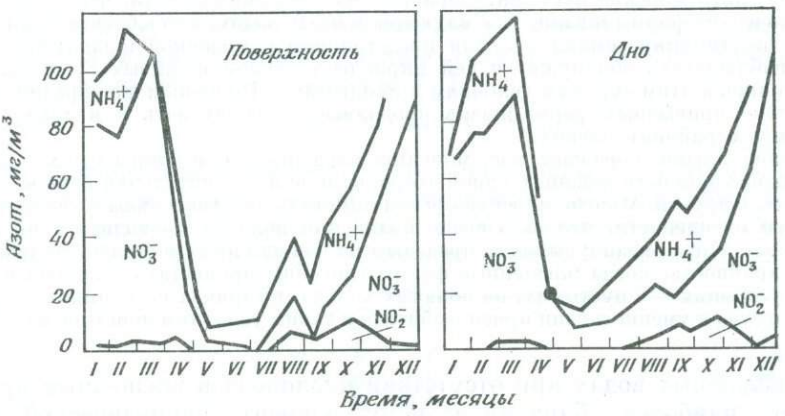


Харви [24] приводит оценку Кларка, который рассчитал, что дожди ежегодно приносят 28 мг нитратного азота и 56—240 мг аммонийного азота на каждый метр океанской поверхности [79]. По данным анализов Рейли, среднее содержание азота в водах реки Миссисипи следующее: азот NH_4^+ 20 мг/м³, азот NO_2^- 5 мг/м³, азот NO_3^- 350 мг/м³, азот альбуминоидов 350 мг/м³.

Концентрации NH_4^+, NO_2^- и NO_3^- в морской воде резко изменяются в зависимости от глубины, места и сезона (фиг. 9.16), как и обусловливающие их биологические популяции. Содержание аммиака подвержено также суточным колебаниям. В эвфотической зоне Саргассова моря содержится 0,37—0,97 мкг·атом/л NH_3-N. Максимальные значения отмечаются в середине и конце утреннего времени, минимальные — около полуночи [3].

В цикле азота важную роль играют бактерии (см. выше). Помимо окисления NH_4^+ до NO_2^- и NO_3^-, бактерии способны также фиксировать атмосферный азот, восстанавливать NO_3^- и NO_2^- до NH_4^+ и даже до свободного азота (см. ниже). Зобелл и Бадж [84] изучали влияние гидростатического давления на восстановление NO_3^- морскими бактериями. Харви [24] посвящает одну из глав своей небольшой, но очень ценной книги изменениям состава морской воды, вызванным жизнедеятельностью бактерий. Эти изменения заключаются в разложении хитина, целлюлозы, лигнина, мочевины и нефтяных углеводородов; в окислении аммиака до нитрита, нитрита до нитрата, сульфида до сульфата; в использовании газообразного азота, аммиака, мочевины, нитрата, нитрита и фосфата для построения бактериальных клеток и освобождении их после отмирания; в формировании железо-марганцевых конкреций.

Что касается использования азотистых соединений организмами, то в действительности любая из связей азота может быть разорвана, и все три неорганических источника азота, NH_4^+ (или NH_3), NO_2^- и NO_3^-, потребляются морскими водорослями с сопоставимыми скоростями. Однако аммиак, види-



Ф и г. 9.16. Колебания в содержании азота NH_4^+, NO_2^- и NO_3^- в водах Ла-Манша [10].

мо, более предпочтительная форма. При ассимиляции водорослями нитрат сначала превращается в NO_2^-, затем в NH_3 [79], поскольку валентность азота в аминокислотной связи протеинов равна -3, как в аммиаке, а не $+3$ или $+5$, как соответственно в NO_2^- и NO_3^-:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O; \quad (9.6)$$

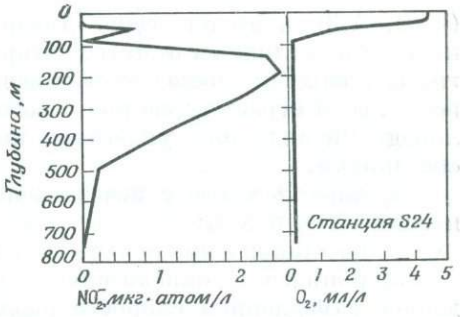
$$2NO_2^- + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2O_2^{2-} + 2H_2O; \quad (9.7)$$

$$N_2O_2^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2NH_2OH; \quad (9.8)$$

$$NH_2OH + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NH_3 + H_2O. \quad (9.9)$$

9. АНАЭРОБНЫЕ УСЛОВИЯ

Ниже зоны фотосинтеза в океане кислород потребляется при дыхании животных, разложении и биохимическом окислении органического вещества. Обычно циркуляция водных масс достаточна для того, чтобы запас растворенного кислорода в глубинных водах никогда не был полностью исчерпан.



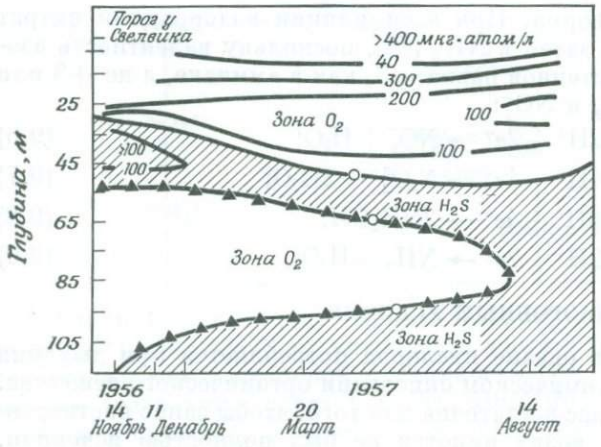
Ф и г. 9.17. Вертикальное распределение кислорода и нитрита в анаэробных водах восточной тропической части Тихого океана [64].

Однако имеется несколько своеобразных районов, где циркуляция ограничена и потребление кислорода опережает его поступление, вследствие чего воды становятся анаэробными, т. е. не содержат растворенного кислорода [65]. Наиболее крупным и хорошо изученным из этих районов является Черное море. Кроме того, анаэробные условия встречаются в фиордах и заливах на побережье Норвегии, в западной части Британской Колумбии, по-видимому, у побережья Чили, а также в таких бассейнах, как залив Кариако в Карибском море и заливы у побережья Калифорнии (фиг. 9.17).

Основные условия жизни животных в глубинных водах, как мы видели,— дождь органического материала сверху для питания и поступление растворенного кислорода для дыхательных процессов. Поэтому следовало бы ожидать, что застойные анаэробные воды будут азоидными, т. е. лишенными жизни. Такими они на первый взгляд и кажутся. Они представляют собой кладбища, районы, в которых царят смерть и тление, в буквальном смысле слова морские пустыни. Обращает на себя внимание то, что рыбы и другие макроскопические формы жизни, изобилующие в иных водах, здесь отсутствуют. Случайному путешественнику земная пустыня представляется лишенной жизни; тем не менее опытный наблюдатель обнаружит в ней мириады растений и живых существ, которые приспособились к этим суровым условиям и процветают. Подобным же образом, несмотря на отсутствие привычных форм, жизнь продолжает существовать и в этих, наименее гостеприимных районах океана.

Явление жизни поражает нас многими парадоксами, и один из них — сочетание чрезвычайной хрупкости жизни, с одной стороны, и ее исключительная цепкость и сопротивляемость, с другой. Многие морские организмы столь чувствительны к условиям среды, температуре и солености, что всю свою жизнь они должны проводить в чрезвычайно ограниченных зонах океана; выход за пределы этих зон для них смертелен. Однако имеется и другая крайность, когда жизненные формы способны процветать в наиболее неблагоприятных условиях — в пустынях, на полюсах холода, в горячих источниках, анаэробных водах. Упорство и умение жизни приспособиться к таким условиям поистине изумительны.

В анаэробных водах при отсутствии кислорода в жизненных процессах участвует наиболее близкий к нему элемент периодической системы



Ф и г. 9.18. Растворенный кислород и сероводород в Драмсфиорде, Норвегия [64].

(табл. А.2), а именно сера. Анаэробные воды характеризуются химизмом, полностью отличным от того, который свойствен аэрируемым водам. Во многих основных процессах обмена веществ организмов, живущих в анаэробных водах, сера играет ту же роль, которую в обычных условиях выполняет кислород. Ричардс [65] указывает на три основные особенности анаэробной обстановки:

1) параллельные с исчезновением кислорода денитрификация и исчезновение NO_2^- и NO_3^-;

2) восстановление сульфатных ионов и продуцирование H_2S (фиг. 9.18);

3) понижение окислительно-восстановительного потенциала, сопровождаемое замедлением скорости разложения органических веществ.

Если принять, что состав органического вещества выражается формулой $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$, то нормальное его окисление в морской воде кислородом можно представить уравнением

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138O_2 \rightarrow 106CO_2 + 122H_2O + 16HNO_3 + H_3PO_4. \quad (9.10)$$

Когда запас кислорода кончается, система переходит к потреблению следующего наиболее значительного источника свободной энергии, необходимого для окисления органического вещества, а именно NO_3^-. В целом про-

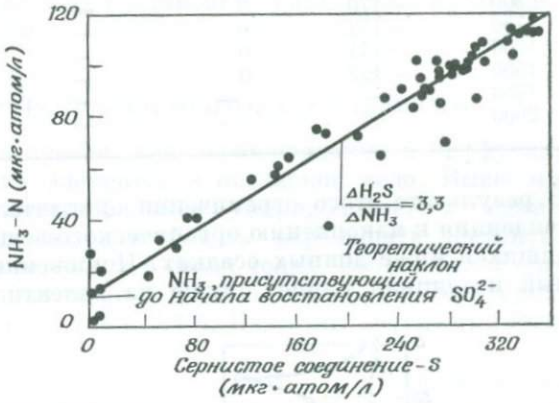
цесс денитрификации можно представить уравнением

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 84{,}8HNO_3 \rightarrow 106CO_2 + 42{,}4N_2 + 148{,}4H_2O + \\ + 16NH_3 + H_3PO_4. \qquad (9.11)$$

Нитритный ион NO_2^- является промежуточным соединением, которое может накапливаться в значительных количествах (фиг. 9.17). Дополнительно к этому может происходить окисление NH_3:

$$5NH_3 + 3HNO_3 \rightarrow 4N_2 + 9H_3O. \qquad (9.12)$$

Глубинные анаэробные воды могут быть пересыщены N_2. В северо-восточной тропической части Тихого океана концентрация NO_2^- достигает максимума (а NO_3^- — минимума) в слое кислородного минимума ниже термоклина (300—400 м). Хотя NH_3 не был обнаружен, происходит, видимо, дальнейшая



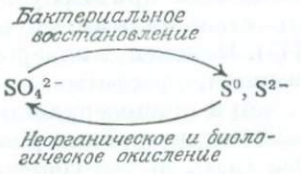
Ф и г. 9.19. Отношение между содержанием аммиака и сернистых соединений в водах озера Нитинат [64].

денитрификация NO_2^- до N_2O и N_2 [77]. Скорость превращения NO_3^- в N_2 в водах с низким содержанием O_2 и высоким содержанием NO_2^- была недавно исследована Герингом и Дагдейлом [20].

После того как содержание растворенного кислорода падает ниже 0,11 мл/л и запас NO_3^- и NO_2^- кончается, происходит бактериальная сульфат-редукция:

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53SO_4^{2-} \rightarrow 106CO_2 + 53S^{2-} + 16NH_3 + \\ + 106H_2O + H_3PO_4. \qquad (9.13)$$

В результате этой реакции образуются сероводород и аммиак, между содержаниями которых наблюдается четкая корреляция (фиг. 9.19). В анаэробных условиях основной источник сульфида — сульфат-редукция, а не разложение органического вещества [63]. Кстати, следует отметить установленный недавно Ллойдом [50] любопытный факт: O^{18}, входящий в состав иона SO_4^{2-}, не находится в изотопном равновесии с морской водой. Следовательно, круговорот серы в океане происходит настолько быстро, что равновесие не успевает установиться.



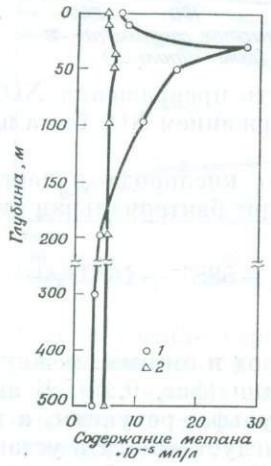
Помимо денитрификации, своеобразный химизм анаэробных вод приводит и к другим заслуживающим внимания последствиям. Первое из них — понижение окислительно-восстановительного потенциала (табл. 9.14).

Таблица 9.14

Некоторые свойства бескислородных вод Черного моря [65]

Глубина, м	Окислительно-восстановительный потенциал, мВ	Содержание кислорода		Содержание сернистых соединений		$SO_4^{2-}/Cl^0/_{00}$
		мл/л	мкг · атом/л	мл/л	мкг · атом/л	
0	395	5,60	498	—	—	0,1408
25	408	7,06	628	—	—	—
50	404	6,35	565	—	—	0,1418
100	340	1,08	96	—	—	0,1408
150	—26	0,25	22	0,02	2	0,1402
200	—88	0,08	7	0,67	60	0,1400
300	—139	0	—	1,74	155	0,1394
500	—170	0	—	3,60	320	0,1387
750	—152	0	—	5,29	471	0,1377
1000	—144	0	—	6,15	547	0,1380
1500	—129	0	—	6,34	653	0,1378
1750	—	—	—	—	—	0,1378
2000	—	—	—	—	—	0,1361

В результате этого ограничения окислительных свойств воды наблюдается тенденция к накоплению органического вещества в анаэробных водах и находящихся ниже донных осадках. Пониженный окислительно-восстановительный потенциал влияет также на валентность ионов металлов; например,



Фиг. 9.20. Профиль распределения метана в водах Мексиканского залива и северной части Атлантического океана [75].
1 — Мексиканский залив; *2* — Северный Атлантический океан.

железо в анаэробных условиях обычно восстанавливается до двухвалентного. Помимо этого, сульфид-ион является чрезвычайно сильным комплексообразующим лигандом, а многие сульфиды металлов характеризуются весьма слабой растворимостью. Однако даже при этих условиях концентрации металлов в морской воде могут быть столь малыми, что величина произведения растворимости не достигается [45]. Наконец, в анаэробных водах накапливаются биогенные соединения — аммиак, фосфаты и силикаты — концентрация которых значительно выше, чем в приповерхностных водах тех же районов.

В пресных водах при наличии анаэробных условий CO_2 восстанавливается до метана CH_4 («болотный газ»). Метан совместно с H_2S был обнаружен в одном из анаэробных фиордов [66]. Недавно сообщалось о первых результатах определения концентрации углеводородов в открытом океане [75]. Однако наличие других углеводородов, помимо метана (табл. 9.15), и четко

Таблица 9.15

Содержание углеводородов ($\cdot 10^{-7}$ мл/л) в водах Мексиканского залива (А) и Северного Атлантического океана (Б) [75]

Глубина, м	Метан		Этан и этилен		Пропан		Пропилен		Изобутан	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
0	676	474	45,0	99	2,4	1,9	0,3	5,9	5,9	2,9
30	2830	600	102	51,3	6,6	3,4	6,3	8,5	6,9	2,4
500	246	488	5,4	12,3	1,7	0,8	1,6	3,1	5,9	1,4

выраженный максимум близ поверхности (фиг. 9.20) в заведомо аэробных водах показывают, что образование этих соединений связано не с восстановлением CO_2, а с другим источником.

10. КОНЦЕНТРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ОРГАНИЗМАМИ

Такие природные процессы в океане, как перемешивание и диффузия, приводят к рассеянию химических элементов в океанской воде. Выше мы охарактеризовали жизнь как метастабильное упорядочение, и одним из свойств организмов является их способность перемещать элементы, в частности, накапливать некоторые из них в своих телах. Это наиболее очевидно на примере концентрации таких биогенных элементов, как углерод, азот и фосфор, в скелетном материале (табл. 9.16). Известны другие примеры

Таблица 9.16

Относительный состав планктонных организмов и факторы обогащения (по сравнению с морской водой) [13]

Элемент	Относительное содержание (C = 100)			Фактор обогащения (C = 2100)		
	Диатомовые	Перидинеи	Копеподы	Диатомовые	Перидинеи	Копеподы
C	100	100	100	2 100	2 100	2 100
N	18,2	13,8	25,0	34 000	28 000	50 000
P	2,7	1,7	2,1	55 000	35 000	43 000
Fe	9,6	3,4	0,11	120 000	420 000	1 400
Ca	12,5	2,7	0,66	18	4	1
Si	93,0	6,6	0,11	110 000	8 000	130

концентрации менее распространенных элементов, например высокое содержание иода в бурых водорослях. Однако лишь в последнее время были признаны первостепенное значение процесса концентрации микроэлементов морской воды организмами и огромные величины факторов концентрации, наблюдаемые в ряде случаев. Совершенно разные организмы одновременно могут накапливать основные биогенные элементы, C, N и P, в сравнительно близких количествах, а второстепенные биогенные элементы, Fe, Ca и Si — в резко различных количествах (табл. 9.16). Дополнительные данные о составе организмов и факторах концентрации приведены в табл. 9.17. Брукс и Рамсби [5] опубликовали результаты детального исследования поглощения микроэлементов тремя видами новозеландских двустворок (табл. 9.18). Факторы концентрации, рассчитанные по отношению к морской среде, различались для морских гребешков, устриц и мидий. Некоторые факторы кон-

Таблица 9.17А

Состав копеподы *Calanus finmarchicus* [13]

Элемент	Содержание, %	Фактор обогащения	Элемент	Содержание, %	Фактор обогащения
O	79,99	—	P	0,13	43 000
H	10,21	—	Ca	0,04	1
C	6,10	2 100	Mg	0,03	0,2
N	1,52	50 000	Fe	0,007	1 400
Cl	1,05	0,5	Si	0,007	140
Na	0,54	0,5	Br	0,0009	0,14
K	0,29	7,4	I	0,0002	0
S	0,14	1,6			

Таблица 9.17Б

Относительный состав морских организмов (Na = 100) [74]

Элемент	*Calanus* (копепода)	Рыбы (среднее)	*Archidoris britannica* (голожаберные)	Морская вода	Фактор концентрации		
					Копеподы	Рыбы	Голожаберные
Cl	194	—	180	180	1,1	—	1,0
Na	100	100	100	100	1,0	1,0	1,0
Mg	5,6	36	156	12,1	0,46	3,0	12,9
S	25,9	259	7,1	8,4	3,1	31	0,85
Ca	53,7	383	20	3,6	15	109	5,5
K	1,7	—	—	0,6	—	—	3
Br	7,4	52	262	3,8	1,9	13,7	69
C	1113	Около	Около	0,26	4 300	15 800	1,850
Sr	—	4100	480				
		—	11	0,12	—	—	92
Si	1,3	—	—	0,001	13 000	—	—
F	—	—	69	0,01	—	—	6 900
N	280	1276	107	0,001	280 000	1 276 000	107 000
P	24,1	256	6	0,0001	241 000	2 560 000	60 000
I	0,04	—	—	0,0005	80	—	—
Fe	1,3	1,3	0,23	0,0002	6 000	6 000	—
Mn	—	0,0008	—	0,0001	—	8	—
Cu	—	0,008	0,43	0,0001	—	80	4 300

Таблица 9.17В

Некоторые другие факторы обогащения [13]

Организм	Элемент	Фактор обогащения
Асцидии	Ванадий	280 000
Гастроподы, медузы, морские анемоны	Цинк	32 000
	Олово	2 700
	Свинец	2 600
Водоросли, губки	Иод	—
Морские анемоны	Молибден	6 000
Медузы, рыба-губан	Кобальт	21 000
Рыба-губан	Серебро	22 000

Таблица 9.18

Концентрация микроэлементов в мягких тканях моллюсков[1]

Описание	Mn	Pb	Cr	Mo	V	Cu	Ag	Cd	Zn	Ni	Fe
Морской гребешок	161	23	23	2,3	14	12	2,3	299	368	17	6 900
	98	13	4	0,8	7	7	0,5	256	288	4	3 200
	63	12	8	0,6	6	7	0,5	225	293	2	1 950
	28	10	3	1,1	8	14	0,2	210	195	2	1 140
	12	14	7	0,5	5	7	0,2	216	288	4	1 242
	306	23	12	0,1	11	2	0,3	272	268	5	3 060
Устрица	10	6	6	0,3	2	53	6,3	43	1 500	3	630
	11	6	5	0,3	2	49	7,3	43	1 050	3	700
	1	7	4	0,1	2	49	6,3	38	1 204	2	688
	9	13	2[2]	0,4	3	32	4,8	10[2]	850	1[2]	646
	8	12	2[2]	0,1	3	39	4,6	42	1 040	1[2]	676
	8	14	6	0,3	4	21	4,5	34	975	1[2]	750
Мидия	18	18	9	1,0	4	5	0,1[2]	<10	50[2]	5	1 610
	34	25	18	0,6	6	10	0,1[2]	<10	50[2]	17	2 520
	38	12	14	0,5	5	10	0,1[2]	<10	168	13	2 640
	30	8	17	0,1[2]	8	11	0,1[2]	<10	50[2]	3	2 430
	28	6	11	1,0	2	8	0,3	<10	180	5	1 600
	12	3[2]	24	0,1[2]	3	9	0,1[2]	<10	50[2]	1[1]	960
Среднее для морского гребешка	111	16	10	0,9	9	9	0,7	249	283	6	2 915
Среднее для устрицы	8	10	3	0,3	3	41	5,6	35	1 103	2	682
Среднее для мидии	27	12	16	0,6	5	9	0,1	<10	91	7	1 960

[1] Все концентрации даны в млн$^{-1}$ на сухое вещество, высушенное при 110° С.
[2] Ниже предела чувствительности спектрографического метода; приведенные значения составляют 50% нижнего предела чувствительности.

центрации оказались весьма высокими; например, для Cd в морских гребешках фактор концентрации равен 2 260 000 (табл. 9.19). Упомянутые авторы

Таблица 9.19

Факторы обогащения моллюсков (по сравнению с морской средой) [5]

Элемент	Фактор обогащения		
	Морской гребешок	Устрица	Мидия
Ag	2 300	18 700	330
Cd	2 260 000	318 000	100 000
Cr	200 000	60 000	320 000
Cu	3 000	13 700	3 000
Fe	291 500	68 200	196 000
Mn	55 500	4 000	13 500
Mo	90	30	60
Ni	12 000	4 000	14 000
Pb	5 300	3 300	4 000
V	4 500	1 500	2 500
Zn	28 000	110 300	9 100

исследовали концентрацию микроэлементов как в организмах в целом, так и в отдельных органах (табл. 9.20). Результаты свидетельствуют о предпочти-

Таблица 9.20

Концентрация микроэлементов в отдельных органах моллюсков [1]

Образец	% общего веса организмов	Mn	Pb	Cr	Mo	V	Cu	Ag	Cd	Zn	Ni	Fe	Sb
Морской гребешок													
Мантия	13	45	< 5	< 3	1,8	7	15	0,2	< 20	< 100	< 2	1 540	< 30
Жабры	10	353	52	145	3,1	3	36	1,0	< 20	< 100	68	21 600	< 30
Мускул	24	2	< 5	< 3	< 0,1	< 2	1	< 0,1	< 20	108	< 2	34	< 30
Внутренности в целом [2]	17	24	8	8	2,0	30	24	1,8	2000	400	2	2 200	< 30
Кишки [2]	1	435	28	24	3,6	16	131	2,9	< 20	392	52	6 090	< 30
Почка	1	2660	137	17	3,4	4	78	4,8	< 20	2630	106	2 470	< 30
Нога	1	27	14	8	0,4	4	17	1,1	< 20	210	22	2 380	< 30
Гонады	20	5	78	< 3	< 0,1	32	9	0,2	< 20	256	< 2	228	< 30
Раковина	—	1	< 5	< 3	< 0,1	130	2	< 0,1	< 20	< 100	< 2	2 000	< 30
Устрица													
Мантия	7	4	< 5	< 3	< 0,1	12	34	4,8	207	4760	< 2	840	< 30
Жабры	10	11	< 5	< 3	0,4	3	100	4,6	< 20	3300	< 2	620	< 30
Мускул	7	2	< 5	< 3	< 0,1	< 2	23	1,8	< 20	400	8	274	80
Поперечно-полосатая мышца	20	1	< 5	< 3	< 0,1	4	6	0,5	97	369	< 2	2 880	< 30
Внутренности в целом [2]	33	2	< 5	< 3	0,5	< 2	49	68	61	1122	12	1 156	< 30
Почка	4	2	< 5	< 3	< 0,1	4	22	1,0	118	1248	< 2	384	< 30
Сердце	1	2	15	9	1,3	4	59	48	154	2090	2	247	< 30
Раковина	—	1	< 5	< 3	< 0,1	49	< 1	< 0,1	< 20	< 100	< 2	570	< 30
Мидия													
Мантия	15	2	< 5	< 3	< 0,1	3	11	0,4	< 20	192	< 2	180	< 30
Жабры	14	28	36	10	0,6	5	20	1,0	< 20	336	8	2 940	< 30
Мускул	18	< 1	< 5	< 3	< 0,1	2	1	< 0,1	< 20	< 100	< 2	82	< 30
Внутренности в целом [2]	14	105	26	29	1,9	23	19	0,2	< 20	525	32	13 650	< 30
Кишки	2	65	69	3	< 0,1	25	15	0,3	< 20	< 100	42	570	< 30
Нога	15	< 1	5	3	< 0,1	44	13	< 0,1	< 20	< 100	< 2	< 10	< 30
Гонады	6	6	7	3	0,1	< 2	6	0,1	< 20	260	5	93	< 30
Раковина	—	< 1	5	3	11	110	3	< 0,1	< 20	< 100	< 2	< 10	< 30
Осадки	—	693	5	307	1,5	84	102	< 0,1	< 20	< 100	219	73 000	30
Морская вода[3]	—	2	3	0,05	10	2	3	0,3	0,11	10	0,5	10	0,5

[1] Все концентрации, за исключением морской воды, даны в млн$^{-1}$ на сухое вещество, высушенное при 110° С.
[2] Включая содержание кишечника.
[3] Данные Гольдберга [21].

тельной концентрации отдельных элементов в определенных органах, например Fe в жабрах морских гребешков. Те же авторы отмечают, что в крови исследованных устриц не содержится пигмента, подобного гемоглобину, и что в целом в мидиях и морских гребешках не обнаружено железа, входящего в состав порфиринового комплекса.

Способность организмов концентрировать микроэлементы — чрезвычайно интересная, однако очень сложная тема [22]. Нет сомнения в том, что во многих случаях эти элементы выполняют специфические, но пока невыясненные биологические функции. Тем не менее наблюдение Гольдберга [21], свидетельствующее о том, что факторы концентрации металлов связаны с устойчивостью их комплексных соединений с лигандами, могло бы послужить основой для общей теории накопления рассеянных элементов морскими организмами.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биологические материалы, тканевые жидкости и скелетные структуры организмов формируются из химических веществ, извлекаемых растущими организмами из морской воды. После отмирания организмов эти вещества благодаря процессам распада возвращаются в морскую воду. Таким образом, наряду с минеральной фиксацией в океане происходит великий круговорот биохимических процессов — фотосинтез, обмен веществ и разложение.

Состав тканевых жидкостей достаточно близок к составу морской воды и в действительности может дать ключи к познанию истории эволюции организмов.

Протеины и слагающие их аминокислоты, а также углеводы образуют собственно биологический материал, в состав которого входят также многие особые органические соединения, в частности липиды, биологические катализаторы или энзимы.

Основой жизни в океане является фотосинтез — образование сложных биологических компонентов, например углеводов, из простых неорганических веществ CO_2 и H_2O с использованием солнечной энергии. Катализатором этого процесса служит хлорофилл. Таким образом, содержание хлорофилла в морской воде — мера биологической популяции в водах. Обмен веществ у животных представляет собой процесс, в некотором смысле обратный фотосинтезу, т. е. сгорание углеводов с освобождением CO_2, H_2O и особенно энергии, необходимой для выполнения биологических функций животных.

Растворенные неорганические соединения — фосфаты, нитраты, нитриты и аммиак — являются биогенными компонентами, или продуктами жизненных процессов. Их концентрация в морской воде обнаруживает взаимозависимость с биологической активностью и ее продуктами. В бескислородных водах организмы используют в качестве окислителей NO_3^-, NO_2^- и даже SO_4^{2-}, образуя на конечной стадии H_2S. Химизм подобных анаэробных вод значительно отличается от химизма «нормальных» океанских вод. Содержащиеся в них элементы проявляют тенденцию к изменению валентности при восстановлении, а удаление отмершего органического материала сильно замедляется.

Некоторые организмы обладают способностью концентрировать отдельные рассеянные химические элементы, содержание которых в их теле оказывается на несколько порядков меньше, чем в морской воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Altman P. L., Dittmer D. S., Blood and Other Body Fluids, U. S. Air Force, Aeronautical Sustems Division Tech. Rept. 61—199, June 1961.
2. Armstrong F. A. J., Phosphorus in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, Chap. 8, 1965.

3. Beers J. R., Kelly A. C., Deep-Sea Res., **12**, 21, 1965.
4. Belser W. L., Bioassay of Trace Substances, in Hiill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, Chap. 9, 1963.
5. Brooks R. R., Rumsby M. G., Limnol. Oceanog., **10**, 521, 1965.
6. Burkholder P. R., Sieburth J. H., Limnol. Oceanog., **6**, 45, 1961.
7. Calvin M., Science, **130**, 1170, 1959.
8. Cassie R. M., Cassie V., New Zealand J. Sci., **3**, 173, 1960.
9. Cloud P. E., Jr., Carbonate Precipitation and Dissolution, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 17, 1965.
10. Cooper L. H. N., J. Marine Biol. Assoc. U.K., **18**, 677, 1933.
11. Correll D. L., Limnol. Oceanog., **10**, 364, 1965.
12. Dick D. A. T., Cell Water Butter, worths, Washington, D.C., 1966.
13. Dietrich G., General Oceanography, Interscience, New York, 1963.
14. Duursma E. K., Nethe. J. Sea Res., **1**, 1, 1961.
15. Duursma E. K., The Dissolved Organic Constituents of Sea Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 11, 1965.
16. El Wardani S. A., Deep-Sea Res., **7**, 201, 1960.
17. Franck J., Loomis W. E., Photosynthesis in Plants, Iowa State College Press, Ames., Iowa, 1949.
18. Fruton J. S., Simmonds S., General Biochemistry, John Wiley &c Sons, New York, 1953.
19. Gillbricht M., Deutsch. Hydrograph. Z., № 3B, 90, 1959.
20. Goering J. J., Dugdale R. C., Science, **154**, 505, 1966.
21. Goldberg E. D., Mem. Geol. Soc. Am., **67**, 345, 1957.
22. Goldberg E. D., Minor Elements in Sea-Water, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 5, 1965.
23. Hansen V. K., Rapp. Proces. Verbaux Reunions, Conseil Perm. Intern. Exploration Mer, **149**, 160, 1961.
24. Harvey H. W., The Chemistry and Fertility of Sea Water, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1966.
25. Harvey H. W., J. Marine Biol. Assoc. U.K., **14**, 71, 1926.
26. Haurowitz F., J. Biol. Chem., **193**, 443, 1951.
27. Hellebust J. A., Limnol. Oceanog., **10**, 192, 1965.
28. Holm-Hansen O., Booth C. R., Limnol. Oceanog., **11**, 510, 1966.
29. Holm-Hansen O., Strickland J. D. H., Williams P. M., Limnol. Oceanog., **71**, 548, 1966.
30. Holmes R. W., Rapp. Proces-Verbaux Reunions, Conseil., Perm. Intern. Exploration Mer, **144**, 109, 1958.
31. Hulburt E. M., Ryther J. H., Guillard R. R. L., J. Conseil, Conseil Perm. Intern. Exploration, Mer., **25**, 115, 1960.
32. Humphrey G. F., C. S. I. R. O. Div. Fisheries Oceanog. Rept., № 24, 1959.
33. Humphrey G. F., C. S. I. R. O. Div. Fisheries Oceanog. Rept., № 30, 1960.
34. Ingram V. M., Nature, **189**, 704, 1961.
35. Jeffrey L. M., Hood D. W., J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), **17**, 242, 1958.
36. Jørgensen E. G., Physiol. Plantarum, **6**, 301, 1953; **8**, 840, 1955.
37. Kavanau J. L., Water and Solute-Water Interactions, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
38. Keilin D., Hartree E. F., Nature, **170**, 161, 1952.
39. Kendrew J. D., Science, **139**, 1259, 1963.
40. Kendrew J. D., Sci. Amer., **205**, № 6, 96, 1961.
41. Kendrew J. D., Dickerson R. E., Strandberh B. E., Hart R. G., Davies D. R., Phillips D. C., Shore V. C., Nature, **185**, 422, 1960.
42. Ketchum B. H., Corwin N., Limnol. Oceanog., **10**, R148, 1965.
43. Ketchum B. H., Ryther J. H., Yentsch C. S., Corwin N., Rapp. Procces-Vervaux, Reunions, Conseil. Perm. Intern. Exploration Mer. **144**, 132, 1958.
44. Koyama T., Thompson T. G., Abstr Intern. Oceanog. Congr., 1959, Am. Assoc. Advan. Sci., Washington, D.C., 925, 1959.
45. Krauskopf K. B., Geochim. Cosmochim. Acta, **9**, 1, 1956.
46. Lemberg R., Legge J. W., Hematin Compounds and Bile Pigments, Interscience, New York, 1949.
47. Lewin J. C., Can. J. Microbiol., **3**, 427, 1957.
48. Lewin J. C., J. Gen Physiol., **39**, 1, 1955.
49. Lewin J. C., Plant Physiol., **30**, 129, 1955.
50. Lloyd R. M., Science, **156**, 1228, 1967.
51. McElroy W. D., Class B., eds., Light and Life, Johns Hopkins Press, Baltimore, Ind., 1961.
52. McGill D. A., Progr. Oceanog., **2**, 129, 1964.

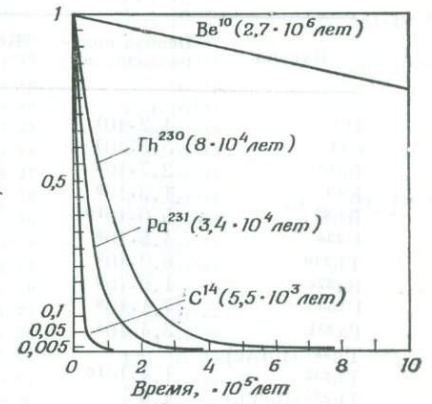
53. McGinnety J. A., Doedens R. J., Ibers J. S., Science, **155**, 709, 1967.
54. Natarajan K. V., Dugdale R. C., Limnol. Oceanog., **11**, 621, 1966.
55. Nielsen E. S., Hansen V. K., Rapp. Proces-Verbaux Reunions, Conseil Perm. Intern. Exploration Mer., **149**, 158, 1961.
56. Park K., Williams W. T., Prescott J. M., Hood D. W., Science, **138**, 531, 1962.
57. Parsons T. R., Fisheries Res. Board Can. M.S. Rept., № 81, 1960.
58. Parsons T. R., Progr. Oceanog., **1**, 205, 1963.
59. Perutz M. F., Science, **140**, 863, 1963.
60. Pomeroy L. R., Smith E. E., Grant D. M., Limnol. Oceanog., **10**, 167, 1967.
61. Provasoli L., Organic-Regulation of Phytoplankton Fertility, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, Chap. 8, 1963.
62. Rabinowitch E. I., Photosynthesis, Interscience, New York, 1951.
63. Redfield A. C., Ketchum B. H., Richards F. A., The Influence of Organisms on the Composition of Sea-water, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, Chap. **2**, 1963.
64. Richards F. A., Benson B. B., Deep-Sea Res., **7**, 254, 1961.
65. Richards F. A., Anoxic Basins and Fjords, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press London, **1**, Chap. 13, 1965.
66. Richards F. A., Cline J. D., Broenkow W. W., Atkinson L. P., Limnol. Oceanog., **10**, R158, 1965.
67. Riley G. A., Bull. Bingham Oceanog. Coll., **17**, 83, 1959.
68. Ryther H. J. H., Geographic Variations in Productivity, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, Chap. 17, 1963.
69. Saijo Y., Ichimura S., J. Oceanog. Soc. Japan, **16**, 29, 1960.
70. Steele J. H., Baird I. E., Limnol. Oceanog., **10**, 261, 1965.
71. Steele J. H., Primary Production in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assc. Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D.C., 1961.
72. Stefansson U., Richards F. A., Deep-Sea Res., **11**, 355, 1964.
73. Strickland J. D. H., Production of Organic Matter in the Primary Stages of the Marine Food Chain, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 12, 1965.
74. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1942.
75. Swinnerton J. W., Linnenbom V. J., Science, **156**, 1119, 1967.
76. Tatsumoto M., Williams W. T., Prescott J. M., Hood D. W., J. Marine Res., Sears Found. Marine Res., **17**, 247, 1958; **19**, 89, 1961.
77. Thomas W. H., Deep-Sea Res., **13**, 1109, 1966.
78. Ушаков А. Н., Витюк Д. М., Вавер В. А., Бергельсон Л. Д., Океанология, **6**, 891, 1966.
79. Vaccaro R. F., Inorganic Nitrogen in the Sea, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 9, 1965.
80. Von Brand T., Rakestraw N. W., Biol. Bull., **81**, 63, 1941.
81. Walsh G. E., Limnol. Oceanog., **10**, 570, 577, 1965.
82. Williams P. M., Nature, **189**, 219, 1961.
83. Wyman J., Jr., Advan. Protein Chem., **4**, 407, 1948.
84. ZoBell C. E., Budge K. M., Limnol. Oceanog., **10**, 207, 1965.
85. Zuckerkandl E., Sci. Am., **212**, № 5, 110, 1965.

ГЛАВА 10

Радиохимия океанов

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомный вес элементов, данный в табл. А.2 приложения,— средний вес изотопов каждого элемента; например, распространенность трех изотопов калия K^{39}, K^{40} и K^{41} составляет соответственно 93,3, 0,012 и 6,7%. Изотопы могут быть стабильными и нестабильными, т. е. подверженными радиоактивному распаду. Каждый радиоактивный изотоп распадается, испуская характерную для него радиацию, и имеет определенный период полураспада. Радиоактивный распад — процесс статистический, и вероятность того, что данный атом радиоактивного элемента распадается, не зависит в рассматриваемом нами аспекте от прошлой истории этого атома или таких условий, как температура, давление и химическое состояние. Количество атомов N, остающееся ко времени t, выражается известным уравнением



Фиг. 10.1. Кривые распада четырех радионуклидов [22].

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad (10.1)$$

где λ — константа, характеризующая распадающийся изотоп, а N_0 — количество атомов, имевшихся в наличии при $t = 0$. Уравнение (10.1) можно представить в виде

$$\ln \frac{N}{N_0} = \frac{-1}{t}. \qquad (10.2)$$

Если половина атомов распалась, то

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t_{\frac{1}{2}}, \qquad t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}69315}{\lambda}, \qquad (10.3)$$

где величина $t_{\frac{1}{2}}$ называется периодом полураспада.

На фиг. 10.1 приведены кривые распада четырех радионуклидов, используемых для датирования пелагических осадков. По истечении одного периода полураспада ($8 \cdot 10^4$ лет) остается половина исходного количества Th^{230}, по истечении двух периодов полураспада ($16 \cdot 10^4$ лет) — четверть, по истечении $24 \cdot 10^4$ лет — одна восьмая и т. д.

Радиоизотопы, присутствующие в морской среде, делятся на три класса [11]:

1. Естественные нуклиды с очень большими периодами полураспада, существовавшие со времени образования планеты, а также их дочерние нуклиды с более короткими периодами полураспада, которые постоянно возобновляются за счет распада материнского элемента.

2. Естественные, сравнительно короткоживущие нуклиды, образующиеся при таких процессах, как космическая радиация в атмосфере.

3. Искусственные нуклиды, возникающие из-за заражения планеты человеком.

2. ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОКЕАНЕ

В табл. 10.1 приведены данные о концентрации радионуклидов в приповерхностных водах океана до начала термоядерных испытаний 1953 г. Отметим, что основной источник радиоактивности морской воды — K^{40}, на долю которого приходится более 90% общей активности. Распадаясь, K^{40} испускает β-лучи и осуществляет К-захват электронов; при этом в качестве продуктов распада образуются Ca^{40} и Ar^{40}. Около 28% присутствующего в морской воде рубидия находится в форме долгоживущего нуклида Rb^{87}, однако

Таблица 10.1

Естественные радионуклиды, присутствующие в океане [22]

Нуклид	Период полураспада, лет	Концентрация, г/мл	Относительное содержание изотопа, %	Распады в секунду в 1 мл
H^3	$1{,}2\cdot10^1$	$3{,}2\cdot10^{-21}$	$1{,}0\cdot10^{-16}$	$1{,}1\cdot10^{-6}$ β
C^{14}	$5{,}5\cdot10^3$	$3{,}1\cdot10^{-17}$	$1{,}3\cdot10^{-10}$	$5{,}2\cdot10^{-6}$ β
Be^{10}	$2{,}7\cdot10^6$	$1\cdot10^{-16}$		$7\cdot10^{-8}$ β
K^{40}	$1{,}3\cdot10^9$	$4{,}5\cdot10^{-8}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$1{,}1\cdot10^{-2}$ β + γ
Rb^{87}	$5{,}0\cdot10^{10}$	$3{,}4\cdot10^{-8}$	27,8	$1{,}0\cdot10^{-4}$ β
U^{238}	$4{,}5\cdot10^9$	$2\cdot10^{-9}$	99,3	$2{,}5\cdot10^{-6}$ α
Th^{230}	$8{,}0\cdot10^4$	$6\cdot10^{-16}$	$>3\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-7}$ α
Ra^{226}	$1{,}6\cdot10^3$	$8\cdot10^{-17}$	~ 100	$2{,}9\cdot10^{-6}$ α
U^{235}	$7{,}1\cdot10^8$	$1{,}4\cdot10^{-11}$	0,7	$1{,}1\cdot10^{-6}$ α
Pa^{231}	$3{,}4\cdot10^4$	$5\cdot10^{-17}$	~ 100	$8\cdot10^{-8}$ α
Th^{227} (RdAc)	—	$7\cdot10^{-23}$	—	$8\cdot10^{-8}$ α
Th^{232}	$1{,}4\cdot10^{10}$	$2\cdot10^{-11}$	~ 100	$8\cdot10^{-8}$ α
Th^{228} (RdTh)	1,9	$4{,}0\cdot10^{-21}$	—	$1{,}2\cdot10^{-7}$ α
Ra^{228} (MsTh)	6,7	$1{,}4\cdot10^{-20}$	$\sim 1\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-7}$ β

его радиоактивность составляет менее 1% активности K^{40}. Тремя важными с геологической точки зрения рядами радиоактивного распада элементов первого из указанных выше классов являются следующие:

Урановый ряд

$$U^{238}\ (99{,}247\%\ U) \xrightarrow[\alpha]{4{,}51\cdot10^9\ \text{лет}} Th^{234} \xrightarrow[\beta^-]{24{,}10\ \text{дня}} Pa^{239} \xrightarrow[\beta^-]{1{,}18\ \text{мин}} U^{234}\ (0{,}056\%\ U)$$

$$\xleftarrow{} Pb^{210} \xleftarrow{} Po^{218} \xrightarrow[\alpha]{3{,}825\ \text{дня}} Rn^{222} \xleftarrow[\alpha]{1622\ \text{года}} Ra^{226} \xleftarrow[\alpha]{8{,}0\cdot10^4\ \text{лет}} Th^{230} \quad (2{,}48\cdot10^5\ \text{лет},\ \alpha)$$

Ториевый ряд

$$Th^{232}\ (100\%\ Th) \xrightarrow[\alpha]{1{,}39\cdot10^{10}\ \text{лет}} Ra^{228} \xrightarrow[\beta^-]{6{,}7\ \text{лет}} Ac^{228} \xrightarrow[\beta^-]{6{,}13\ \text{ч}} Th^{228} \longrightarrow$$

Актиноурановый ряд

$$U^{235}\ (0{,}720\%\ U) \xrightarrow[\alpha]{7{,}1\cdot10^8\ \text{лет}} Th^{231} \xrightarrow[\beta^-]{95{,}64\ \text{ч}} Pa^{231} \xrightarrow[\alpha]{3{,}43\cdot10^4\ \text{лет}} Ac^{227}$$

$$Ac^{227} \xrightarrow{21{,}89\ \text{мин},\ \beta^-} Th^{227}$$

В морской среде концентрации членов этих рядов (табл. 10.1 и 10.2) в целом значительно ниже, чем в земной коре, и их соотношения также резко различны. Например, отношение Th/U в океане составляет всего 0.01, а в породах — 3. Из этого следует, что в океане происходит «полное наруше-

Таблица 10.2

Концентрация в океане радиоактивных изотопов, принадлежащих к трем естественным радиоактивным рядам

Изотоп	Период полураспада	Вид распада	Средняя концентрация в морской воде, г/л	Средняя концентрация в поверхностном слое осадков, г/г	Пределы концентрации в поверхностном слое осадков, г/г
U^{238}	$4{,}5\cdot10^{9}$ лет	α	$3{,}0\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$(0{,}4—80)\cdot10^{-6}$
U^{235}	$7{,}13\cdot10^{8}$ лет	α	$2{,}1\cdot10^{-8}$	$7{,}1\cdot10^{-9}$	
U^{234}	$2{,}48\cdot10^{5}$ лет	α	$1{,}6\cdot10^{-10}$	$8{,}1\cdot10^{-11}$	
Pa^{234}	1,14 мин	β	$1{,}4\cdot10^{-19}$	$4{,}7\cdot10^{-20}$	
Pa^{231}	$3{,}43\cdot10^{4}$ лет	α	$<2\cdot10^{-12}$	$1\cdot10^{-11}$	$(0{,}08—9)\cdot10^{-11}$
Th^{234}	24,1 дня	β	$4{,}3\cdot10^{-17}$	$1{,}4\cdot10^{-17}$	
Th^{232}	$1{,}42\cdot10^{10}$ лет	α	$<2\cdot10^{-8}$	$5{,}0\cdot10^{-6}$	$(1—16)\cdot10^{-6}$
Th^{231}	25,6 ч	β	$8{,}6\cdot10^{-20}$	$2{,}9\cdot10^{-20}$	
Th^{230}	$8{,}0\cdot10^{4}$ лет	α	$<3\cdot10^{-13}$	$2{,}0\cdot10^{-10}$	$(0{,}3—20)\cdot10^{-10}$
Th^{228}	1,91 лет	α	$4{,}0\cdot10^{-18}$	$7\cdot10^{-16}$	
Th^{227}	18,17 дня	α	$<7{,}0\cdot10^{-20}$	$1{,}3\cdot10^{-17}$	
Ac^{228}	6,13 ч	β	$1{,}5\cdot10^{-21}$	$2{,}4\cdot10^{-19}$	
Ac^{227}	21,6 лет	β, α	$<1\cdot10^{-15}$	$5{,}9\cdot10^{-15}$	
Ra^{228}	6,7 лет	β	$1{,}4\cdot10^{-17}$	$2{,}3\cdot10^{-15}$	
Ra^{226}	$1{,}622\cdot10^{3}$ лет	α	$1{,}0\cdot10^{-13}$	$4{,}0\cdot10^{-12}$	$(0{,}3—40)\cdot10^{-12}$
Ra^{224}	3,64 дня	α	$2{,}1\cdot10^{-20}$	$3{,}4\cdot10^{-18}$	
Ra^{223}	11,68 дня	α	$<4{,}4\cdot10^{-20}$	$8{,}5\cdot10^{-18}$	
Fr^{223}	22 мин	β	$<7{,}0\cdot10^{-24}$	$1{,}4\cdot10^{-21}$	
Rn^{222}	3,823 дня	α	$6{,}3\cdot10^{-19}$	$2{,}5\cdot10^{-17}$	
Rn^{220}	51,5 с	α	$3{,}3\cdot10^{-24}$	$5{,}4\cdot10^{-22}$	
Rn^{219}	3,92 с	α	$<1{,}7\cdot10^{-25}$	$3{,}1\cdot10^{-23}$	
Po^{218}	3,05 мин	α	$3{,}4\cdot10^{-22}$	$1{,}4\cdot10^{-20}$	
Po^{216}	0,158 с	α	$1{,}0\cdot10^{-26}$	$1{,}7\cdot10^{-24}$	
Po^{215}	$1{,}83\cdot10^{-3}$ с	α	$<8{,}1\cdot10^{-29}$	$1{,}4\cdot10^{-26}$	
Po^{214}	$1{,}64\cdot10^{-4}$ с	α	$3{,}0\cdot10^{-28}$	$1{,}1\cdot10^{-27}$	
Po^{212}	$3{,}04\cdot10^{-7}$ с	α	$1{,}2\cdot10^{-32}$	$2{,}4\cdot10^{-29}$	
Po^{211}	0,52 с	α	$<6{,}8\cdot10^{-29}$	$1{,}2\cdot10^{-26}$	
Po^{210}	138,4 дня	α	$2{,}2\cdot10^{-17}$	$8{,}8\cdot10^{-16}$	
Bi^{214}	19,7 мин	β	$2{,}1\cdot10^{-21}$	$8{,}8\cdot10^{-20}$	
Bi^{212}	60,5 мин	β, α	$2{,}2\cdot10^{-22}$	$3{,}7\cdot10^{-24}$	
Bi^{211}	2,16 мин	α, β	$<5{,}6\cdot10^{-24}$	$1{,}0\cdot10^{-21}$	
Bi^{210}	5,01 дней	β	$7{,}8\cdot10^{-19}$	$3{,}1\cdot10^{-17}$	
Pb^{214}	26,8 мин	β	$2{,}9\cdot10^{-21}$	$1{,}2\cdot10^{-19}$	
Pb^{212}	10,6 ч	β	$2{,}4\cdot10^{-21}$	$3{,}9\cdot10^{-19}$	
Pb^{211}	36,1 мин	β	$<9{,}0\cdot10^{-23}$	$1{,}6\cdot10^{-20}$	
Pb^{210}	19,4 лет	β	$1{,}1\cdot10^{-15}$	$4{,}5\cdot10^{-14}$	
Tl^{208}	3,10 мин	β	$4{,}1\cdot10^{-24}$	$6{,}7\cdot10^{-22}$	
Tl^{207}	4,79 мин	β	$<1{,}2\cdot10^{-23}$	$2{,}1\cdot10^{-21}$	

ние радиоактивного равновесия геохимическими процессами» [11]. В табл. 10.3 указаны некоторые наиболее значительные из этих процессов.

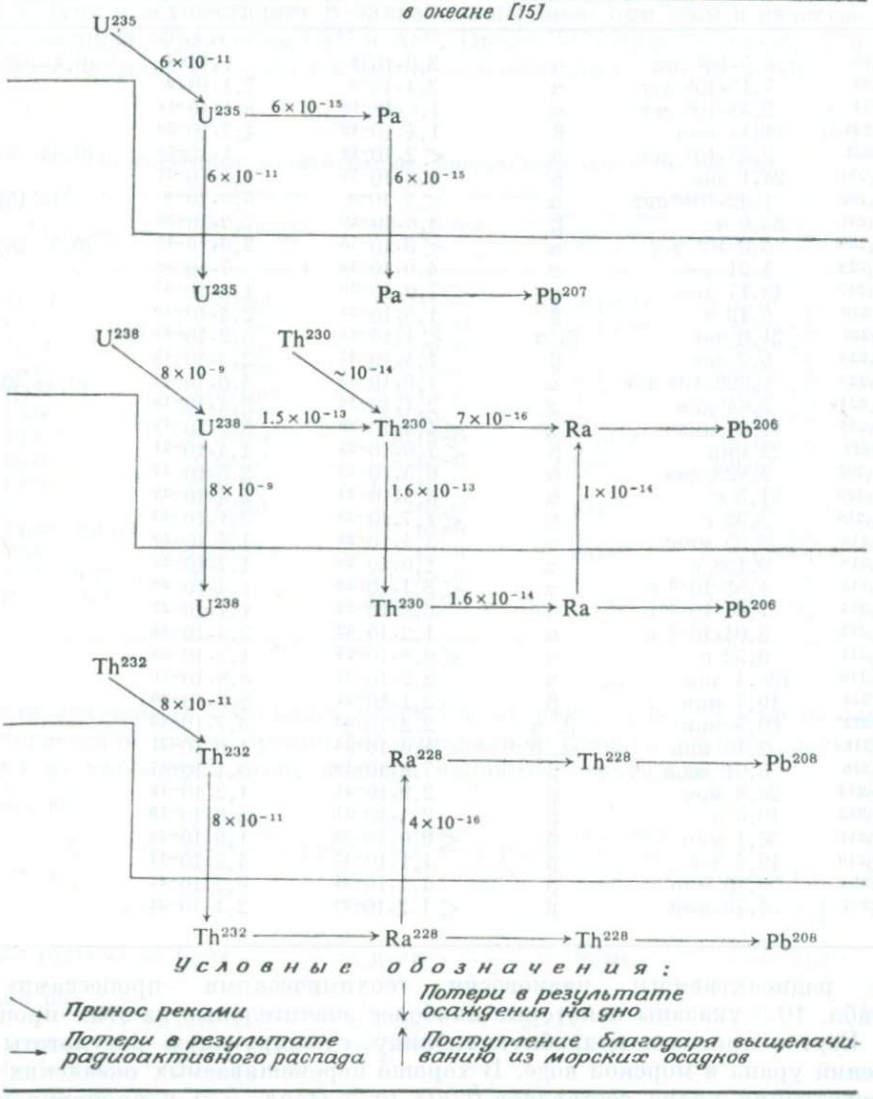
Бёртон приводит подробную таблицу, суммирующую результаты определений урана в морской воде. В хорошо перемешиваемых океанских водах концентрация урана составляет 0,003 мг/л (табл. 5.3) и пропорциональна солености, хотя в изолированных бассейнах могут быть исключения из этого правила. При pH-8 этот элемент находится, как считают, в форме комплексного иона $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$.

Содержание тория в морской воде очень незначительно, и концентрации его вследствие этого весьма низки (табл. 5.3); в прибрежных водах на концентрацию тория заметное влияние оказывают геологические процессы. Содержание Rn^{222} в океанской воде выше равновесного по отношению к Ra^{226}, видимо, за счет выделения Rn из осадков в придонную воду. Rb^{210} присутствует в океанах как продукт радиоактивного распада, но частично поступает также из атмосферы при распаде Rn^{222}. Его концентрация в океанской

воде подвержена колебаниям и связана с глубиной, однако эта зависимость выяснена пока недостаточно. Концентрации Pa^{231} в морской воде также чрезвычайно низки. Как Th^{230}, так и Pa^{231}, образующиеся за счет распада урана

Таблица 10.3

Геохимический баланс некоторых радионуклидов в океане [15]



(точнее, нуклидов, являющихся производными урана), в заметных количествах переходят в осадок, и в растворенном состоянии в морской воде их остается соответственно не более 0,05% и 0,2% [20].

Концентрация Ra^{226} в морской воде изменчива и возрастает с глубиной, поскольку этот элемент в противоположность поступающим из космоса попадает в океан, видимо, больше из осадков, чем с поверхности. Существует гипотеза, что из донных осадков Ra^{226} выщелачивается и мигрирует вверх вследствие вихревой диффузии. В пользу этой гипотезы свидетельствует резкое различие в распределении Ra^{226} в разрезе водной толщи Тихо-

го океана, где скорость седиментации низка, и Средиземного моря, где из-за более высоких темпов осадкообразования Ra^{226} не успевает выщелачиваться (фиг. 10.2).

К важной теме о содержании радионуклидов в морских осадках мы вернемся в части III.

Имеется еще ряд других радионуклидов, попадающих в океан из земной атмосферы, в которой они образуются при воздействии космической радиации. Наиболее важными из них являются следующие:

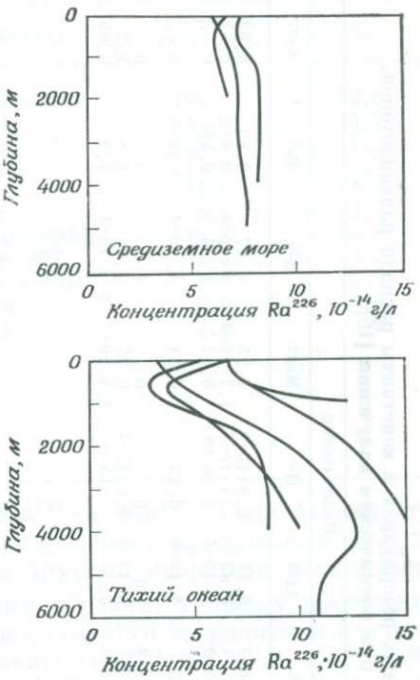
C^{14}, образующийся в атмосфере со скоростью около 2 атом/(см²·с) при захвате нейтронов атомами азота.

H^3 (тритий), образующийся со скоростью около 0,14—1,3 атом/(см²·с) при расщеплении молекул в воздухе и взаимодействии вторичных нейтронов с азотом.

Si^{32}, образующийся со скоростью около $2 \cdot 10^{-4}$ атом/(см²·с), видимо, при распаде аргона.

Be^{10}, образующийся со скоростью около 0,06—0,08 атом/(см²·с) из атмосферного азота и кислорода.

Периоды полураспада этих нуклидов приводятся в табл. 10.5, а их средние условные активности в океане составляют соответственно 10; $3{,}3 \cdot 10^{-4}$; $8 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}6 \cdot 10^{-*}$ расп/(мин·г). В табл. 10.4 приводятся данные о распределении на Земле этих и других образующихся за счет космического излучения радиоизотопов, а в табл. 10.5— данные об их концентрации в океанической воде и осадках.



Фиг. 10.2. Вертикальное распределение Ra^{226} [14, 6].

Наибольший интерес среди этих изотопов вызывают C^{14} и H^3. Атомы C^{14} окисляются и включаются в углеродный цикл (фиг. 7.10 и 7.11) в виде $C^{14}O_2$. Удаление обоих нуклидов из океанской воды происходит медленно по сравнению со скоростью их распада и скоростью океанской циркуляции. В связи с этим они являются чрезвычайно полезными метками для исследования водных масс и процессов перемешивания вод в океане.

3. РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКЕАНОВ

Из-за своей характерной склонности пачкать в собственном жилище человек умудрился загрязнить радиоактивностью всю атмосферу, литосферу, биосферу и гидросферу Земли. Надо сказать, что это немалое достижение.

Периоды полураспада и концентрации в морской воде некоторых загрязняющих ее радиоизотопов приведены в табл. 10.4. Радиоактивные вещества, попадающие в океан в результате ядерных взрывов, состоят в основном из продуктов деления U^{235}, Pu^{239} и U^{238}. Дополнительный источник загрязнения, правда, незначительный и локализованный,— спуск радиоактивных отходов. Распределение суммарной радиоактивности между продуктами

* В тексте степень пропущена. В то же время данные советских исследователей по этому вопросу резко и несистематически расходятся с приведенными в таблице.— *Прим. перев.*

Таблица 10.4

Статическое распределение в обменных резервуарах и константы распада радиоизотопов, возникающих при космическом излучении [16]

Обменный резервуар	Радиоизотоп												
	Be^{10}	Al^{26}	Cl^{36}	C^{14}	Si^{32}	Ar^{39}	H^3	Na^{22}	S^{35}	Be^7	Ar^{37}	Pb^{33}	P^{32}
Стратосфера	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,16	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,57	0,60	0,63	0,64	0,60
Тропосфера	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-2}$ *	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,83	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,37	0,16	0,24
Смешанный слой океанской воды	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,50 **	0,62	0,34	0,28	0	0,19	0,16
Глубинные океанские воды	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	0,98	0,91	0,96	$3 \cdot 10^{-3}$	0,43	0,11	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0	10^{-3}	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Океанские осадки	0,999	0,999	0	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
λ (лет$^{-1}$)	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	0,27	2,9	4,8	7,2	10	17,7
Нормализующий коэффициент для получения величины расп/(мин·см^2) в толще каждого резервуара	2,7	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,21	108	$9,6 \cdot 10^{-3}$	0,34	15	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	4,9	0,05	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$

* Включая содержание в биосфере и гумусе.
** Включая содержание в континентальной гидросфере.

Таблица 10.5

Концентрация в океане космогенных и искусственных изотопов

Изотопы	Период полураспада	Концентрация в поверхностном слое морской воды, г/л	Концентрация в поверхностном слое осадков, г/г
		Космогенные изотопы	
Cl^{39}	1 ч	—	—
S^{35}	87 дней	$< 1,8 \cdot 10^{-18}$	—
P^{32}	14,3 дня	$< 1,5 \cdot 10^{-18}$	—
P^{33}	25 дней	$< 3,1 \cdot 10^{-18}$	—
Si^{32}	710 лет	$5 \cdot 10^{-19}$	$(0-2) \cdot 10^{-16}$
Na^{22}	2.6 года	—	—
C^{14}	5570 лет	$(2-3) \cdot 10^{-14}$	$(0,1-1) \cdot 10^{-13}$
Be^{10}	$2,5 \cdot 10^6$ лет	$(0,7-8) \cdot 10^{-17}$	$(1-3) \cdot 10^{-13}$
Be^7	53 дня	$< 4,9 \cdot 10^{-17}$	—
H^3	12,26 года	$(0,7-5) \cdot 10^{-16}$	—
		Искусственные изотопы	
Pm^{147}	2,8 года	$(0,2-3) \cdot 10^{-17}$	—
Ce^{144}	285 дней	$(0,1-2,5) \cdot 10^{-17}$	—
Cs^{137}	28 лет	$(0,5-1,2) \cdot 10^{-15}$	—
Sr^{90}	28 лет	$(0,6-7) \cdot 10^{-15}$	—
Cl^{36}	$3,1 \cdot 10^5$ года	$< 5 \cdot 10^{-18}$	—
C^{14}	5570 лет	$\sim 3 \cdot 10^{-16}$	—
H^3	12,26 года	$(0,1-1) \cdot 10^{-15}$	—

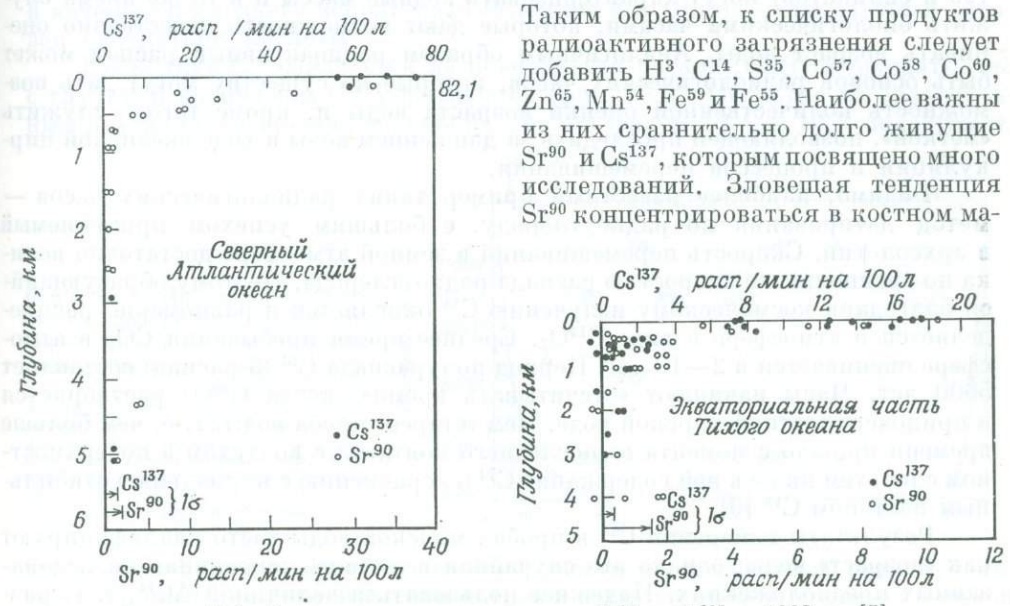
деления U^{235} медленными нейтронами через 20 дней и через 1 год приводится в табл. 10.6. Активность, остающаяся через 20 лет, обусловлена Sr^{90}-

Таблица 10.6

Радиоактивность основных изотопов, образующихся при делении U^{235} (1 кг) медленными нейтронами [18]

Двадцать дней	9,8·10⁶ кюри		Один год	3,1·10⁴ кюри	
Нуклид	Активность, кюри (10⁵)	%	Нуклид	Активность, кюри (10³)	%
^{140}La	13,6	13,9	^{144}Ce—^{144}Pr	164	52,8
^{140}Ba	11,8	12,0	^{95}Nb	45,6	14,7
^{143}Pr	11,8	12,0	^{95}Zr	22,4	7,2
^{141}Ce	9,5	9,7	^{147}Pm	17,7	5,7
^{133}Xe	6,2	6,3	^{91}Y	11,8	3,8
^{95}Zr	5,8	5,9	^{89}Sr	8,4	2,7
^{91}Y	5,5	5,6	^{106}Ru—^{106}Rh	15,2	4,9
^{131}I	5,5	5,6	^{90}Sr—^{90}Y	11,5	3,7
^{89}Sr	4,9	5,0	^{137}Cs—^{137}Ba	9,0	2,9
^{147}Nd	4,9	5,0	^{103}Ru	2,5	0,8
^{103}Ru	4,3	4,4	^{103}Rh	2,5	0,8
^{95}Nb	4,1	4,2			
^{144}Ce	2,3	2,3			
^{144}Pr	2,6	2,6			
^{90}Mo	1,3	1,3			
^{131}I	1,0	1,05			

Y^{90} (48%), Cs^{137}-Ba^{137} (45%), а также Pm^{147} и Sm^{157}. Радиоактивность определяется не только появлением непосредственных продуктов ядерного деления, но также нейтронным захватом и другими ядерными реакциями. Таким образом, к списку продуктов радиоактивного загрязнения следует добавить H^3, C^{14}, S^{35}, Co^{57}, Co^{58}, Co^{60}, Zn^{65}, Mn^{54}, Fe^{59} и Fe^{55}. Наиболее важны из них сравнительно долго живущие Sr^{90} и Cs^{137}, которым посвящено много исследований. Зловещая тенденция Sr^{90} концентрироваться в костном ма-



Ф и г. 10.3. Вертикальное распределение Sr^{90} и Cs^{137} в 1963 г. [5].

териале, особенно в костях детей,— другая причина интереса, проявляемого к этому нуклиду. Бёртон [11] приводит таблицы, обобщающие определения этих двух радионуклидов в морской воде. К счастью, скорость проникновения этих нуклидов в толщу воды, видимо, невелика (фиг. 10.3) — в 1963 г.

они были обнаружены в основном на глубинах 500 м — в противоположность высказанному ранее предположению о повышенной скорости их опускания [4,19]. Боуэн и др. [3] изучали перенос Sr^{90} в Атлантическом океане. Имеются некоторые данные о концентрации цезия на глубинах 500—1500 м [13, 17]. Брэкер [6] разработал 6-резервуарную модель перемешивания, захватывающую основной термоклин, но без учета переноса в составе взвеси, что позволяет прогнозировать распределение Sr^{90} и Cs^{137}.

Концентрируя в своем теле некоторые элементы в количествах, значительно превышающих их концентрации в морской воде (табл. 9.14—9.20), организмы одновременно накапливают радионуклиды. Например, в печени тунца были обнаружены радиоактивные изотопы Zn^{65} (3,8 ммккюри/г) и Fe^{55} (7,7 ммккюри/г). В организмах концентрируются и другие радионуклиды — Fe^{59}, Mn^{54}, Co^{57}, Co^{58}, Co^{60}, Sr^{90}, Cd^{113}, Cs^{137}. Перемещение вверх живых, концентрирующих радиоэлементы организмов и опускание вниз мертвых может явиться важным фактором, влияющим на подвижность и распределение радионуклидов в океане.

В дополнение к радионуклидам подводные ядерные взрывы вызывают радиолиз воды. Такие продукты радиолиза, как H_2 и H_2O_2, могут в свою очередь влиять на окислительно-восстановительные реакции радионуклидов в океане [21].

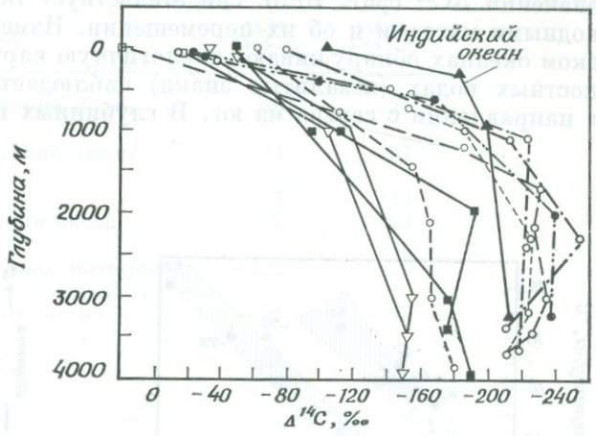
4. ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ВОДЫ В ОКЕАНАХ

Применение радиохимических методов для решения вопросов морской геохимии, циркуляции, перемешивания и времени пребывания элементов в океане было чрезвычайно плодотворным в течение последних лет и во многом способствовало выяснению этих кардинальных проблем. Ранее (гл. 6 и 9) было показано, что соотношения биогенных компонентов (фосфатов, нитратов и силикатов) могут характеризовать водные массы и в то же время служить биологическими часами, которые дают возможность качественно оценивать возраст воды. Аналогичным образом радиоактивный распад может быть основой радиологических часов, которые по существу могут дать возможность количественной оценки возраста воды и, кроме того, служить «меткой», позволяющей проследить за движением воды в ходе океанской циркуляции и процессов перемешивания.

Видимо, наиболее известный пример таких радиологических часов — метод датирования по радиоуглероду, с большим успехом применяемый в археологии. Скорость перемешивания в земной атмосфере достаточно велика по сравнению со скоростью распада радиоуглерода. Поэтому образующийся благодаря космическому излучению C^{14} окисляется и равномерно распределяется в атмосфере в виде $C^{14}O_2$. Среднее время пребывания CO_2 в атмосфере оценивается в 2—10 лет. Период полураспада C^{14} (β-распад) составляет 5600 лет. Часы начинают «отсчитывать время», когда $C^{14}O_2$ растворяется в приповерхностной морской воде. Чем «старее» проба воды, т. е. чем больше времени прошло с момента ее последнего контакта с воздухом в поверхностном слое, тем ниже в ней содержание C^{14} по сравнению с нормальным стабильным изотопом C^{12} [9].

Результаты измерения C^{14} в пробах морской воды часто квалифицируют как «возраст» воды; однако это случайная величина, основанная на недоказанных предположениях. Надежнее пользоваться величиной ΔC^{14}, т. е. разницей в промилле по отношению к стандарту, поскольку она является количественной оценкой, не вызывающей подобных сомнений и непосредственно связанной с измеренными параметрами. Процессы распределения зависят от масс участвующих в них атомов. Полученный в результате изотопный эффект пренебрежимо мал для тяжелых элементов (хотя в лабораториях Комиссии по атомной энергии с помощью газовой диффузии разделяют

U^{238} и U^{235}), но может быть значительным для легких атомов, таких, как углерод. К счастью, происходящее при этом изотопное фракционирование можно



Фиг. 10.4. Вертикальное распределение C^{14} в водах Тихого океана [2].

учесть по отношению стабильных изотопов C^{13} и C^{12}. Брэкер и Олсон [10] предлагают следующее нормализованное выражение для ΔC^{14}:

$$\Delta C^{14} \equiv \delta C^{14} - 2\delta C^{13}\left(1 + \frac{\delta C^{14}}{1000}\right) - 50, \tag{10.4}$$

где

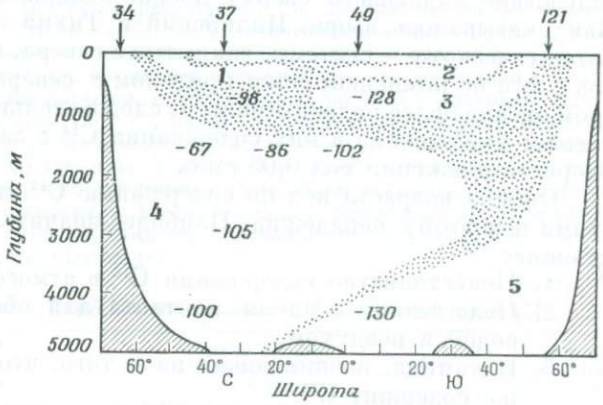
$$\delta C^{13} \equiv \frac{(C^{13}/C^{12})_s - (C^{13}/C^{12})_\circ}{(C^{13}/C^{12})^\circ} 1000 \tag{10.5}$$

и

$$\delta C^{14} \equiv \frac{(C^{14}/C^{12})_s - 0{,}95\,(C^{14}/C^{12})_\circ}{0{,}95\,(C^{14}/C^{12})^\circ} 1000. \tag{10.6}$$

Символы s и o обозначают соответственно пробу и стандарт; в (10.5) в качестве последнего использован белемнит и в (10.6) — стандартный образец оксалатной кислоты.

Поскольку C^{14} образуется на поверхности океана, следует ожидать, что с глубиной активность C^{14} уменьшается (фиг. 10.4). Несмотря на значительные различия во временно́й шкале, анализ фигур 10.4 и 10.3 показывает,



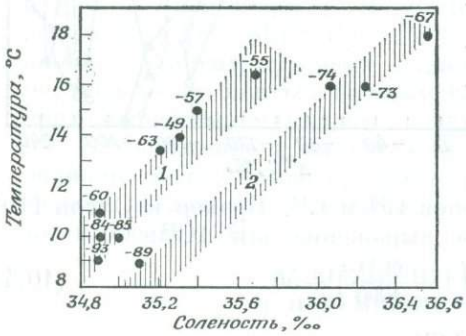
Фиг. 10.5. Идеализированная схема распределения C^{14} по вертикали в западной части Атлантического океана [7].

1 — центральные воды Северного Атлантического океана; *2* — приповерхностные воды Южного Атлантического океана; *3* — антарктические промежуточные воды; *4* — глубинные воды Северного Атлантического океана; *5* — антарктические придонные воды.

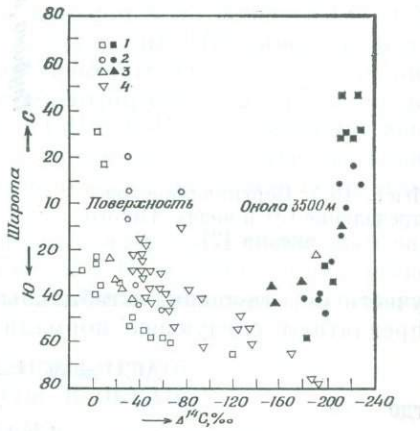
что концентрация возникших на поверхности радионуклидов резко уменьшается в пределах первой тысячи метров и остается относительно постоянной в более глубоких водах. Последнее свидетельствует о поразительно медленном перемешивании поверхностных вод с глубинными.

Брэкер и др. [7] установили, что в Атлантическом океане имеются воды с пониженными значениями ΔC^{14}, происходящие из поверхностных слоев Антарктики, и с повышенными значениями ΔC^{14} — из северной части Атлантического океана (фиг. 10.5). При нанесении значений ΔC^{14} на TS-диаграм-

му (фиг. 10.6) становится очевидным, что при уменьшении температуры и солености ΔC^{14} также уменьшается. Профиль, построенный с помощью значений ΔC^{14} (фиг. 10.5), свидетельствует также о наличии границ между водными массами и об их перемещении. Измерения ΔC^{14} в Тихом и Индийском океанах обнаруживают аналогичную картину (фиг. 10.7). В приповерхностных водах (незалитые знаки) наблюдается уменьшение величин ΔC^{14} в направлении с севера на юг. В глубинных водах (черные знаки) значения



Ф и г. 10.6. Соотношение между температурой, соленостью и ΔC^{14} в центральных водах Южного Атлантического океана (1) и центральных водах Северного Атлантического океана (2) [7].



Ф и г. 10.7. Значение ΔC^{14} в водах Тихого и Индийского океанов [2].

1 — Тихий океан; *2* — Ла-Джолла; *3* — Индийский океан; *4* — Новая Зеландия (до 1958 г.).

ΔC^{14} значительно ниже, но возрастают с севера на юг. Таким образом, чем дальше к северу, тем больше возраст воды; видимо, водная масса перемещается к северу со скоростью 0,06 см/с. Такая скорость в лучшем случае весьма приблизительна, поскольку воды могут обогащаться радиоуглеродом вследствие падающего сверху дождя отмершего органического материала. Как указывалось выше, Индийский и Тихий океаны в противоположность Атлантическому — системы, закрытые с севера, поэтому движение глубинных вод с юга не компенсируется притоком с севера. Глубинные воды в Индийском океане более радиоактивны и, следовательно, более молоды, чем в Тихом океане; уменьшение в них содержания C^{14} с запада на восток соответствует скорости движения вод 0,03 см/с.

Оценка возраста вод по содержанию C^{14} связана с некоторыми трудностями и поэтому ненадежна. Наиболее значительны из этих трудностей следующие:

1. Непостоянство содержания C^{14} в атмосфере.
2. Недостаточное время контакта для обеспечения равновесия между водой и воздухом.
3. Путаница, возникающая из-за того, что органический материал также содержит C^{14}.
4. Перемешивание водных масс в океане.
5. Возможный обмен с карбонатным веществом донных осадков.

Поступление обогащенного C^{14} органического вещества в «старые» глубинные воды может привести к кажущемуся их омоложению (см. выше). Перемешивание водных масс различного происхождения и с разным содержанием C^{14} приводит к появлению промежуточных содержаний. Однако наиболее серьезная трудность обусловлена непостоянством содержания C^{14} в атмосфере. В результате использования человеком ископаемого углероди-

Таблица 10.7

Поправка на эффект загрязнения промышленным CO_2 [7]

Район	ΔC^{14} 1955 г.	ΔC^{14} 1890 г.
Северный Атлантический океан (60—80° с. ш.)	—40	—34
Северный Атлантический океан (15—40° с. ш.)	—51	—37
Карибское море	—57	—43
Южный Атлантический океан (0—42° ю. ш.)	—63	—49
Антарктика (в границах изотермы самого теплого месяца $< 3°$ С)	—124	—121
Южная часть Тихого океана (15—42° ю. ш.)	—51	—37
Атмосфера	—21	0
Среднее по океану	—58	—46

стого топлива в атмосферу переходит большое количество древнего углерода, в составе которого C^{14} давно отсутствует. К счастью, древесина живых деревьев четко фиксирует, насколько человек загрязнил атмосферу углеродом, и это позволяет ввести соответствующую поправку. По данным о древесине XIX в. для нормализации выражений ΔC^{14} и δC^{14} в уравнение (10.4) вводится фактор 50, а в уравнение (10.6) — 0,95. В табл. 10.7 суммированы данные о загрязнении атмосферы углеродом ископаемого топлива (эффект Зюсса [24]). Уменьшение относительного содержания C^{14} в атмосфере вследствие эффекта Зюсса может достигать 4%, причем в северном полушарии этот эффект более значителен, вероятно, потому, что там сосредоточена основная масса промышленных предприятий [23]. Фергюсон [12] в результате исследования годичных колец деревьев пришел к выводу, что в 1955 г. эффект Зюсса в земной атмосфере был равен в среднем 2%.

Уменьшение атмосферной концентрации C^{14} при сжигании топлива в значительной мере компенсируется выбросом в атмосферу больших количеств C^{14} ядерными установками. К маю 1957 г. активность CO_2 в тропосфере южного полушария увеличилась на 7, а к марту 1959 г.— на 16%. В северном полушарии, где производилось большинство ядерных взрывов, активность возросла на 25—30%. Значительная часть радиоактивных продуктов, образующихся при ядерных взрывах, выбрасывается в стратосферу и затем медленно, в результате перемешивания, проникает в тропосферу, что несколько замедляет загрязнение атмосферы. Вследствие взрывов, произведенных до 1958 г., загрязнение тропосферы стало уменьшаться с конца 1960 г., однако последующие ядерные испытания вновь вызвали резкое повышение радиоактивности. Если учесть, что каждое небольшое государство стремится создать собственную бомбу, конца этому загрязнению не видно. К счастью, если не с гуманной, то с научной точки зрения объем этих загрязнений хорошо известен и, так же как в случае с эффектом Зюсса, его можно некоторым образом регулировать. В табл. 10.8 приведены данные о влиянии взрывов атомных бомб (1958—1960 гг.) на содержание C^{14} в приповерхностных водах.

Таблица 10.8

Влияние взрывов ядерных бомб на содержание C^{14} в морской воде [7]

Район	ΔC^{14} без поправки на C^{14} от взрывов	ΔC^{14} до 1956 г.	ΔC^{14} с поправкой на C^{14} от взрывов
Северный Атлантический океан (60—80° с. ш.)	—35	—	—40
Северный Атлантический океан (15—40° с. ш.)	—49	—47	—54
Карибское море	—56	—46	—57
Южный Атлантический океан (0—40° ю. ш.)	—57	—	—63
Фолклендское течение	—77	—	—80
Антарктика (в границах изотермы самого теплого месяца $< 3°$ С)	—120	—	—124
Южная часть Тихого океана (15—42° ю. ш.)	—41	—54	—51

Несмотря на указанные выше неясности и трудности, возраст и «время жизни» водных масс можно приблизительно оценить. Например, о возрасте

Таблица 10.9

Оценки возраста вод Атлантического океана по содержанию C^{14} [7]

Глубина, м	ΔC^{14}, %	Разница по сравнению с источником, %	Приблизительный возраст, лет
Глубинные воды Северного Атлантического океана			
Поверхность	—35	—	—
200—400	—71	36	300
800—1100	—98	63	600
122—2500	—102	67	650
1200—2500	—75	40	350
Западная граница			
2500—4000	—105	70	700
>4000	—100	65	650
Глубинные воды Южного Атлантического океана			
Поверхность, 1—3° ю. ш.	—121	—	—
Поверхность, 3—7° ю. ш.	—90	—	—
Поверхность, 12° ю. ш.	—49	—	—
200—400	—64	15	120
600—1200	—128	38	300
1200—2500	—130	9	75
>500	—144	<23	<200

глубинных атлантических вод можно судить, сравнивая содержание C^{14} в них и в водах предполагаемого района их происхождения. Полученные таким способом цифры (табл. 10.9) колеблются от 500 для Северного Атлан-

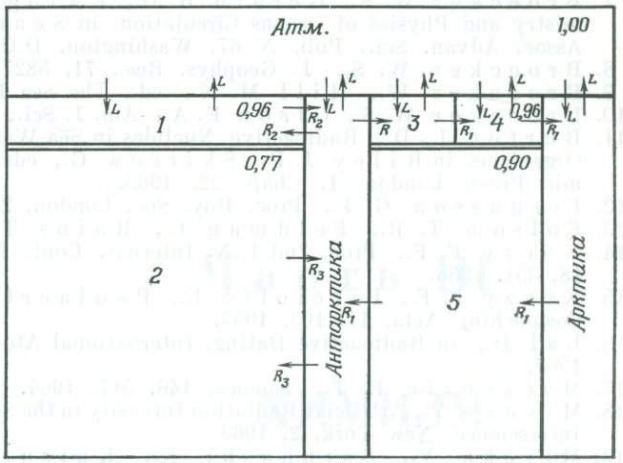
Таблица 10.10

Резервуары модели перемешивания в океане [7]

Резервуар [1]	Интервал широт	Интервал глубин, м	Площадь поверхности, $м^2$	Количество С, моли
Арктика	$>55°$ с. ш.	Все	$15\cdot10^{12}$	$40\cdot10^{15}$
Приповерхностные воды Северного Атлантического океана	55° с. ш. — 5° с. ш.	<100	$40\cdot10^{12}$	$9\cdot10^{15}$
Приповерхностные воды Южного Атлантического океана	5° с. ш. — 50° ю. ш.	<100	$40\cdot10^{12}$	$9\cdot10^{15}$
Глубинные воды Северного Атлантического океана	55° с. ш. — 50° ю. ш.	>100	—	$655\cdot10^{15}$
Антарктика	$>50°$ ю. ш.	Все	$45\cdot10^{12}$	$420\cdot10^{15}$
Приповерхностные воды Тихого + Индийского океанов	$<55°$ ю. ш.	<100	$220\cdot10^{12}$	$50\cdot10^{15}$
Глубинные воды Тихого + Индийского океанов	$<55°$ ю. ш.	>100	—	$1980\cdot10^{15}$
Атмосфера	Вся	Вся	$360\cdot10^{12}$	$57\cdot10^{15}$

[1] Предполагается равномерное распределение ΔC^{14} в каждом резервуаре.

тического океана до 200 лет для Южного. Брэкер и др. [7] интерпретируют свои данные о содержании C^{14} и об определениях возраста на основе «грубо



Ф и г. 10.8. Схематичная модель перемешивания в океане.

Стрелки показывают направления переноса между резервуарами (табл. 10.10), цифры обозначают отношение C^{14}/C^{12} (в атмосфере-1) [7].

1 — приповерхностные воды Тихого и Индийского океанов: *2* — глубинные воды Тихого и Индийского океанов; *3* — приповерхностные воды Южного Атлантического океана; *4* — приповерхностные воды Северного Атлантического океана; *5* — глубинные воды Северного Атлантического океана.

упрощенной модели» системы океан — атмосфера, разделенной на восемь резервуаров с хорошим внутренним перемешиванием (табл. 10.10 и фиг. 10.8). На основе этой модели они дают среднее время жизни вод (табл. 10.11) и заключают, что «глубинные воды в океане обновляются за период около 1000 лет».

Таблица 10.11

Среднее «время жизни» вод

Район	Время, лет
Арктика	45
Приповерхностные воды Северного Атлантического океана	10
Приповерхностные воды Южного Атлантического океана	10
Глубинные воды Северного Атлантического океана	600
Антарктика	100
Приповерхностные воды Тихого+Индийского океанов	25
Глубинные воды Тихого+Индийского океанов	1300

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радионуклиды, содержащиеся в океане, делятся на три класса: естественные долгоживущие нуклиды, присутствующие со времени рождения планеты, и продукты их распада; естественные, сравнительно коротко живущие нуклиды, постоянно возникающие благодаря радиации в земной атмосфере; искусственные нуклиды, появляющиеся при ядерных взрывах и других загрязнениях, вызванных человеком.

Большая часть естественной радиоактивности морской воды обусловлена присутствием изотопа K^{40}.

Из естественных короткоживущих нуклидов особый интерес представляет C^{14}, поскольку с его помощью можно определить возраст воды и таким образом оценить время жизни и время перемешивания вод в океане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bien G. S., Rakestraw N. W., Suess H. E., Nuclear Geophysics, Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council Publ., № **1075**, 152, 1963; Bien G. S., Rakestraw N. W., Seuss H. E., Limnol. Oceanog., **10**, R25, 1965.
2. Bien G. S., Rakestraw N. W., Suess H. E., Nuclear Geophysics (Nucl. Sci. Ser. Rept. № 38), Committee on Nucl., Sci., Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council. Washington, D.C., 1963.
3. Bowen V. T., Noshkin V. E., Sugihara T. T., Nature, **212**, 383, 1966.
4. Bowen V. T., Sugihara T. T., Nature, **186**, 71, 1960.

5. Broecker W. S., Bonebakker E. R., Rocco G. G., J. Geophys. Res., **71**, 1999, 1966.
6. Broecker W. S., J. Geophys. Res., **71**, 5827, 1966.
7. Broecker W. S., Gerard R. D., Ewing M., Heezen B. C., Geochemistry and Physics of Oceans Circulation, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci., Pub. № 67, Washington, D.C., 1961.
8. Broecker W. S., J. Geophys. Res., **71**, 5827, 1966.
9. Broecker W., Hill M. N., ed., The Sea Interscience, New York, **2**, 1963.
10. Broecker W. S., Olson E. A., Am. J. Sci., Radiocarbon Suppl., **1**, 111, 1959.
11. Burton J. D., Radioactive Nuclides in Sea-Water, Marine Sediments and Marine Organisms, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 22, 1965.
12. Fergusson G. J., Proc. Roy. Soc. London, **243A**, 561, 1958.
13. Folsom T. R., Feldman C., Rains T. S., Science, **144**, 538, 1964.
14. Koczy F. F., Proc. 2nd U.N. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **18**, 351, 1958.
15. Koczy F. F., Picciotto E., Poulaert G., Wilgain S., Geochim. Cosmochim. Acta, **11**, 103, 1957.
16. Lal D., in Radioactive Dating, International Atomic Energy Agency, Vienna, 149, 1967.
17. Mackenzie F. T., Science, **146**, 517, 1964.
18. Miyake Y., Artificial Radiation Intensity in the Sea in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, 1963.
19. Miyake Y., Saruhashi K., Katsuragi Y., Kanazawa T., J. Rad. Res., **3**, 141, 1962.
20. Moore W. S., Sackett W. M., J. Geophys. Res., **69**, 5401, 1964.
21. Pestaner J. F., The Radiolysis of Sea Water, U.S.N. Rad. Def. Lab. Rept. № USNRDL-TR-67-44, 3 April 1967.
22. Picciotto E. E., Geochemistry of Radioactive Elements in the Ocean and the Chronology of Deep-Sea Sediments, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Pub., № 67, Washington, D.C., 1961.
23. Skirrow G., The Dissolved Gases — Carbon Dioxide, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **1**, Chap. 7, 1965.
24. Suess H. E., Science, **122**, 415, 1955.

Часть III

ХИМИЗМ МОРСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

недостаточно выяснена и, более того, сложна. Это впечатление по крайней мере соответствует действительности. Проблемы, касающиеся природы воды и водных растворов близ поверхностей раздела, разработаны, как можно себе представить, еще хуже. Они, быть может, несколько менее противоречивы, но лишь потому, что мы знаем о них несравненно меньше. Следует предупредить, что некоторые заключения автора относительно природы воды близ поверхностей раздела достаточно умозрительны и не разделяются большинством ученых; возможно даже, со временем выяснится, что они неверны.

Рассмотрение вопроса о структуре воды близ поверхностей раздела мы поделим на две части. Здесь мы обсудим эту проблему в связи с границей раздела воздух — вода, а в следующей главе вернемся к границе раздела вода — твердое вещество.

2. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И СТРУКТУРА ВОДЫ У ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ГАЗ — ВОДА

Сравнение с «нормальной» жидкостью (табл. 11.1) иллюстрирует особую природу воды. Превосходная растворяющая способность воды, столь важная для морской химии, является в значительной мере следствием ее высокой диэлектрической постоянной, тогда как высокая плотность, теплоемкость и вязкость свидетельствуют о тенденции молекул воды к ассоциации и сопротивляемости разъединению. Ранее мы видели, что точка кипения воды значительно выше, чем для родственных ей соединений (фиг. 1.4). В табл. 11.1 показано, что теплота испарения воды также аномально высока. Очевидно,

Таблица 11.1

Сравнение физических свойств воды и *n*-гептана [22]

	Вода $(H_2O)_n$	Нормальный гептан (C_7H_{16})
Молекулярный вес	$(18)_n$	100
Дипольный момент, ед. СГСЭ	$1{,}84 \cdot 10^{-18}$	$> 0{,}2 \cdot 10^{-18}$
Диэлектрическая постоянная	80	1,97
Плотность, г/см³	1,0	0,73
Температура кипения, °С	100	98,4
Температура замерзания, °С	0	—97
Теплоемкость, кал/г/°С	1,0	0,5
Теплота испарения, кал/г	540	76
Теплота плавления, кал/г	79	34
Поверхностное натяжение при 20° С, дин/см	73	25
Вязкость при 20° С, пуаз	0,01	0,005

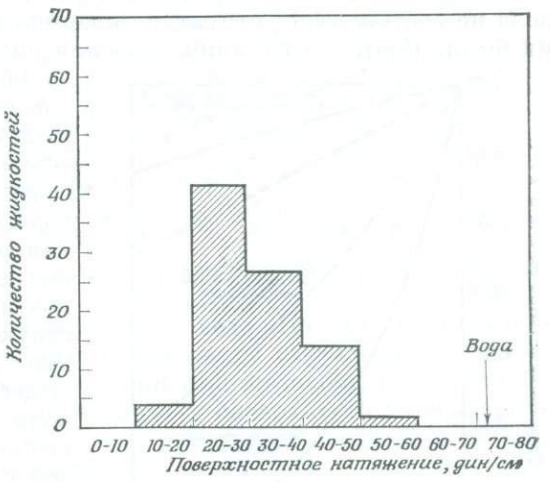
молекулам воды сравнительно трудно освободиться из жидкости и перейти в газообразную фазу сквозь границу раздела. Однако эти трудности относительны, поскольку в закрытой системе равновесие между паром и жидкостью устанавливается довольно быстро. Это показывает, что многие молекулы все же освобождаются и снова возвращаются и что поверхность раздела находится в неупорядоченном состоянии и характеризуется «колоссальной турбулентностью и нарушениями на молекулярном уровне» [25].

Большая часть наших знаний относительно границы раздела газ — раствор электролита основана на измерениях поверхностного потенциала и поверхностного натяжения [89, 90]. Поверхностное натяжение воды поразительно высоко по сравнению с другими жидкостями (фиг. 11.1). Если, как и в случае точек кипения (фиг. 1.4), сравнить поверхностное натяжение воды и других близких к ней веществ (табл. 11.2), аномальность этого свойства проявится весьма наглядно. С понижением молекулярного веса спиртов их поверхностное натяжение медленно уменьшается приблизительно

до 23 дин/см, но для воды, наиболее легкого «спирта», оно резко увеличивается до 72 дин/см.

Для иллюстрации динамической природы химического равновесия часто приводят наглядную аналогию с переполненным танцевальным залом. Ее уместно использовать и здесь: для того, чтобы «уйти», молекула воды должна «напрячься» дважды: сначала она должна отделиться от своего партнера, затем протиснуться сквозь толпу к двери.

Трудность перехода из жидкости в газообразную фазу, как показывают высокие точки кипения и теплота парообразования воды, является следствием как молекулярной ассоциации, или структуры, жидкой фазы в целом, так и наличия своего рода барьера или более прочной структурной связи у границы раздела. Информация о границе раздела газ — раствор в основном сводится к данным термодинамики [90], и, как обычно, термодинамика относительно мало говорит нам о том, то мы действительно хотели бы знать, а именно о пространственной ориентации молекул на микроскопическом уровне. Однако энтропия, т. е. мера относительной упорядоченности, является в этом отношении полезной характеристикой. Рассчитанная на основе измерений поверхностного натяжения, средняя молярная поверхностная энтропия неполярных жидкостей составляет около 24 Дж/°С, а для воды — всего около 10 Дж/°С. Иначе говоря, поверхность воды более упорядочена и разница в энтропии (около 14 Дж/°С) обусловлена хорошо выраженной специфической ориентацией молекул близ поверхности [47]. Несомненно то, что на поверхности жидкостей, особенно



Фиг. 11.1. Область изменения поверхностного натяжения в 90 представительных жидкостях при 20° С.

Таблица 11.2

Поверхностное натяжение воды и близких к ней соединений (дин/см) при 20° С

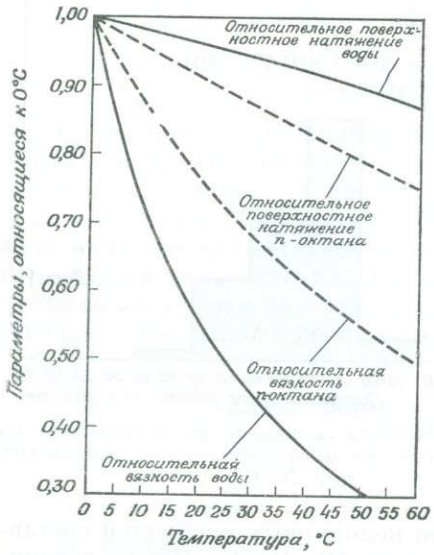
Вода	HOH	73
Метанол	CH_3OH	22,6
Этанол	C_2H_5OH	22,7
n-пропанол	C_3H_7OH	23,8
n-бутанол	C_4H_9OH	24,6

полярных, таких, как вода [37, 50], существует зона, или слой, особым образом ориентированных молекул. Однако такие вопросы первостепенной важности, как природа этих слоев, расположение в них молекул и их толщина, пока спорны и в большинстве случаев остаются без ответа.

Гасталла [49] и позднее Клауссен [17] предложили гипотезу о том, что граничный слой состоит из плоскостей изогнутых гексагонов площадью около $19{,}5 \cdot 10^{-16}$ см^2 каждый, подобных плоскостям в структуре льда-I_h (фиг. 1.7). Клауссен при этом успешно вычислил поверхностную энергию как функцию температуры. Однако, видимо, удачно то, что этот расчет скорее исходит из предпосылки об одинаковом поведении поверхностной и неповерхностной

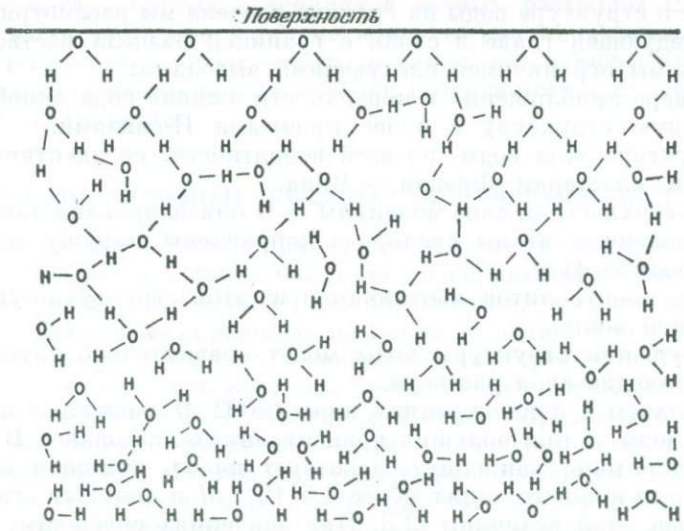
воды при термальном расширении, чем из особой структуры граничного слоя, подобной структуре льда. Ранее (гл. 1), основываясь на явлении переохлаждения, мы отвергли мнение о том, что кластеры Фрэнка — Вина в объеме воды являются льдоподобными. Удивительные результаты определений свойств воды в капиллярах [98] показывают, что вода у поверхности раздела обладает значительной сопротивляемостью к замерзанию. Таким образом, наш прежний аргумент вновь подтверждается в отношении поверхностной пленки воды; можно утверждать, что структура воды у границ раздела *не* является льдоподобной.

Более того, можно предполагать, что структура воды на границах раздела не соответствует структуре кластеров Фрэнка — Вина, какими бы они ни были. Вопрос о влиянии давления на поверхностное натяжение требует дальнейших экспериментальных исследований. Немногие имеющиеся данные [102] показывают, что это влияние незначительно в противоположность большому влиянию давления на структуру воды в целом (гл. 1). Термодинамическая теория поверхностного натяжения под давлением [30] и в данном случае почти ничего не говорит нам о деталях структуры поверхностного слоя. Влияние, которое оказывают растворенные вещества на поверхностное натяжение воды, сложно и многообразно [25], и, несмотря на наличие определенных связей с объемными эффектами, характер этого влияния далеко не ясен. Наиболее убедительным доказательством различия структур граничного слоя и объемных кластеров является их разная стабильность при изменении температуры. Относительная вязкость воды, зависящая от ее объемной структуры (и, поскольку речь идет о сдвиговой вязкости, по крайней мере частично зависящая от структуры поверхностного слоя), уменьшается при возрастании температуры значительно быстрее, чем относительное поверхностное натяжение (фиг. 11.2), которое зависит только от структуры граничного слоя. Для воды эта разница выражена значительно резче, чем для «нормальной» жидкости, например *n*-октана.



Фиг. 11.2. Сравнение свойств воды у граничной поверхности, воды в объеме и «нормальной» жидкости [54].

Викке [112] указывает, что у поверхности раздела можно ожидать разрушения или разупорядочения структуры воды. Как отмечалось, там наблюдается прямо противоположное явление усиления и консолидации структуры, а любое разупорядочение должно компенсироваться увеличением порядка в ближайшем окружении. Викке полагает также, что это явление может быть аналогично «гидратации второго порядка», подобной гидратации катионов тетраалкиламмония (гл. 3). В настоящее время автор придерживается сходных взглядов. Вполне вероятно, что более близка к рассматриваемому процессу не гидратация катионов тетраалкиламмония, а термодинамика растворения газов в воде и водных растворах (гл. 2). Значительный эффект энтропии свидетельствует об упорядочении структуры воды вокруг растворенных инородных молекул. Подобный же эффект наблюдается при растворении углеводородов. Если структура жидкой воды может быть значительно нарушена одной-единственной молекулой газа, то не требуется большого воображения, чтобы представить себе аналогичное нарушение структуры воды



Фиг. 11.3. Изменение структуры воды по мере приближения к поверхности [53].

по мере приближения к границе раздела газ — вода. На фиг. 11.3 сделана попытка представить примитивную схему изменения структуры воды близ этой границы. Эта фигура показывает, что ориентация молекул H_2O является совершенно случайной и что плотность воды у поверхности уменьшается, хотя оба эти положения, возможно, не соответствуют действительности. Два явления, видимо, правильно отображены на фиг. 11.3: усиление водородной связи по мере приближения к поверхности, а также ориентация молекул H_2O в поверхностном слое атомами кислорода в направлении к воздуху и атомами водорода — к водной фазе. Что касается последнего, Флетчер [36] рассчитал, что увеличение энергии благодаря ориентации диполей воды в поверхностном слое отрицательным зарядом (кислород) наружу составляет около 10^{-12} эрг на 1 молекулу воды.

К сожалению, авторы различных теорий, касающихся структуры воды в целом (гл. 1), не спешат применить свои излюбленные модели для объяснения структуры поверхностного слоя. Исключением является работа Лу, Джона и др. [70], которые попытались применить свою структурную теорию к явлению поверхностного натяжения.

Согласно классической электростатической теории, ионы электролита должны выталкиваться из воздушной фазы с низкой диэлектрической постоянной в водную фазу с высокой диэлектрической постоянной, а также оттесняться от поверхности внутрь раствора [83]. Однако в действительности положение может быть значительно более сложным.

По важному вопросу о толщине поверхностного слоя мнения разделились. Согласно прежней, более прочно установившейся точке зрения, этот слой тонок и сопоставим с двойным электрическим слоем, т. е. толщина его не превышает размера нескольких молекул, видимо, не более 10. В цитированной выше статье Флетчер [36] указывает, что упорядоченная ориентация диполей воды уменьшается по экспоненциальному закону; толщину поверхностной зоны он оценивает в 13 молекулярных слоев, или 26 Å. Представители так называемой «голландской школы» считают, что влияние вандерваальсовых и лондоновских сил в жидкостях распространяется не на отдельные молекулы, а значительно шире — на расстояние тысячи ангстремов [50]. Данные последних экспериментальных работ подтверждают вторую точку зрения и показывают, что нарушения структуры поверхностного слоя воды распространяются на глубину.

Вопрос о структуре воды на границе раздела мы рассмотрим более подробно в следующей главе в связи с границей раздела раствор — твердое тело. Здесь мы ограничимся следующими выводами:

1. По мере приближения к поверхности жидкая вода приобретает более упорядоченную структуру с более прочными Н-связями.

2. Структура этой воды, по всей вероятности, не идентична структуре льда-I_h или кластерам Фрэнка — Вина.

3. В поверхностном слое молекулы H_2O ориентированы так, что отрицательно заряженные атомы кислорода направлены наружу по отношению к жидкой водной фазе.

4. Ионы электролитов вытесняются из этой структурно-упорядоченной поверхностной зоны.

5. Нарушения структуры воды могут сравнительно глубоко захватывать прилегающие слои раствора.

Электролиты в концентрациях ниже 0,002 M понижают поверхностное натяжение воды, а при больших концентрациях повышают. В то же время такой растворитель, как спирт, действует иначе, повышая поверхностное натяжение при концентрациях менее $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M и понижая его при концентрациях выше этой величины [25]. При значениях солености, характерных для океанской воды, поверхностное натяжение или капиллярность увеличивается лишь на 1% по сравнению с чистой водой. Поэтому поверхностные

Таблица 11.3

А. Поверхностное натяжение чистой воды [23]

Температура, °С	γ, дин/см	Температура, °С	γ, дин/см
−8	76,96	+18	73,05
−5	76,42	+20	72,75
0	75,64	+22	72,44
+5	74,92	+24	72,13
+10	74,22	+26	71,82
+12	73,93	+28	71,50
+14	73,64	+30	71,18
+16	73,34	+35	70,38

Б. Поверхностное натяжение очищенной морской воды [35]

	Температура, °С			
S, ‰	0	10	20	30
0	75,64	74,20	72,76	71,32
10	75,86	74,42	72,98	71,54
20	76,08	74,64	73,20	71,76
30	76,30	74,86	73,42	71,98
35	76,41	74,97	73,53	72,09
40	76,52	75,08	73,64	72,20

капиллярные волны, уравновешивающей силой которых является поверхностное натяжение, действуют одинаково как в океане, так и в чистой воде. При любой данной температуре поверхностное натяжение морской воды γ, с хлоридностью Cl связано с поверхностным натяжением чистой воды γ_0 (фиг. 11.2 и табл. 11.3) следующим выражением:

$$\gamma = \gamma_{0,0^\circ\text{C}} - 0{,}144T + 0{,}0399\,Cl, \qquad \gamma_{0,0^\circ\text{C}} = 75{,}64 \text{ дин/см}, \qquad (11.1)$$

где температура выражена в градусах Цельсия [35].

Изучение поверхностных потенциалов водных растворов [89] показывает, что большая часть ионов (кроме ионов тетраалкиламмония) отталкивается от поверхности, причем анионы отталкиваются менее активно, чем катионы. Сила этого отталкивания связана, по-видимому, с величиной ионов и энергией их гидратации.

3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛЕНКИ

Поверхностное натяжение и другие поверхностные свойства воды и водных растворов весьма чувствительны к загрязнениям. Проблема поведения поверхностно-активных веществ, или «сёрфактантов», и поверхностных пленок вторглась в науку, не спрашивая на это разрешения. Благодаря практическому применению, например уменьшению испарения из резервуаров с помощью поверхностных пленок, эта проблема даже привлекла некоторое внимание общественности [67]. Многие молекулы, образующие поверхностные пленки, являются бифункциональными, т. е. состоят из гидрофобных и гидрофильных частей. На поверхности они располагаются так, что гидрофильная часть обращена к воде, а гидрофобная — от воды.

Наблюдения показывают, что огромные площади поверхности океана бывают покрыты органическими пленками. У побережий это может быть связано с отходами, спускаемыми с судов, и другими загрязнениями, вызванными деятельностью человека, а в открытом океане обусловлено природными биологическими процессами (планктон). Проба пены, образовавшейся из поверхностных пленок, которая была отобрана возле пирса института Скриппса, содержала около 27% органического вещества [33]. Джарвис и др. [58] исследовали давление, поверхностное натяжение и поверхностную вязкость этих пленок. Кроме того, они установили, что поверхностные пленки состоят из тех же компонентов, о которых сообщал Гаррет [41, 42], а именно из жирных эфиров, жирных кислот (8—12 атомов углерода), жирных спиртов, насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Анализ нерастворимых (в воде) органических компонентов поверхностных пленок, отобранных в Атлантическом и Тихом океанах, в Калифорнийском, Мексиканском и Панамском заливах, показал, что они содержат жирные эфиры, кислоты и спирты, а также углеводороды. Относительные количества этих соединений зависят от преобладающих метеорологических и океанографических условий в районах отбора проб [41, 42]. Пленки влияют на некоторые поверхностные свойства морской воды, включая поверхностный потенциал, вязкость и гашение капиллярных волн [58]. Кроме того, уменьшая испарение, пленки вызывают повышенный прогрев поверхностной воды [57]. В открытом океане значительная часть материала поверхностных пленок образуется из растворенного в морской воде органического вещества [85], концентрирующегося путем адсорбции на поверхности воздушных пузырьков. Поднимаясь кверху, пузырьки лопаются, и органическое вещество диспергируется на границе раздела воздух — вода. Концентрация фосфатов, аммиака и нитритов на поверхности моря, по-видимому, также повышается [45]. Поверхностные пленки мешали ряду исследователей, изучавших поверхностные свойства воды, и они вынуждены были разработать в своих лабораториях защитные меры для удаления пленок и получения «чистой» морской воды. Значение поверхностных пленок в океане нельзя недооценивать, поскольку они могут влиять на такое глобальное явление, как состояние поверхностных волн. Однако их влияние на физическую химию морских поверхностей раздела не может быть определяющим. Бланчард [9] установил, что, хотя добавление поверхностно-активной олеиновой кислоты и уменьшает поверхностное натяжение морской воды, при пропускании мелких пузырьков воздуха это свойство вновь восстанавливается до исходного состояния, свойственного «чистой» морской воде. В открытом

Таблица 11.4

Основные источники поступления и потери тепла в океане [21]

Источники тепла	Потери тепла
1. Поглощение солнечной и воздушной радиации	1. Излучение с поверхности моря
2. Конвекция тепла из атмосферы в море	2. Конвекция тепла из моря в атмосферу
3. Поступление тепла со дна моря из глубин Земли	3. Испарение с поверхности моря
4. Переход кинетической энергии в теплоту	
5. Возникновение тепла при химических и биологических процессах	
6. Конденсация водяного пара на поверхности моря	
7. Процессы радиоактивного распада в морской воде	

а другая часть проникнет в воду, как показано на фиг. 11.6. Показатель преломления чистой воды n_0 приведен в табл. 11.7. Показатель преломления для морской воды можно вычислить из n_0 по формуле

$$n_s = n_0 + C \cdot 10^{-6}. \tag{11.2}$$

Значения коэффициента C даны в табл. 11.8. Зависимость его от длины волны незначительна. Свет, проникающий сквозь морскую поверхность,

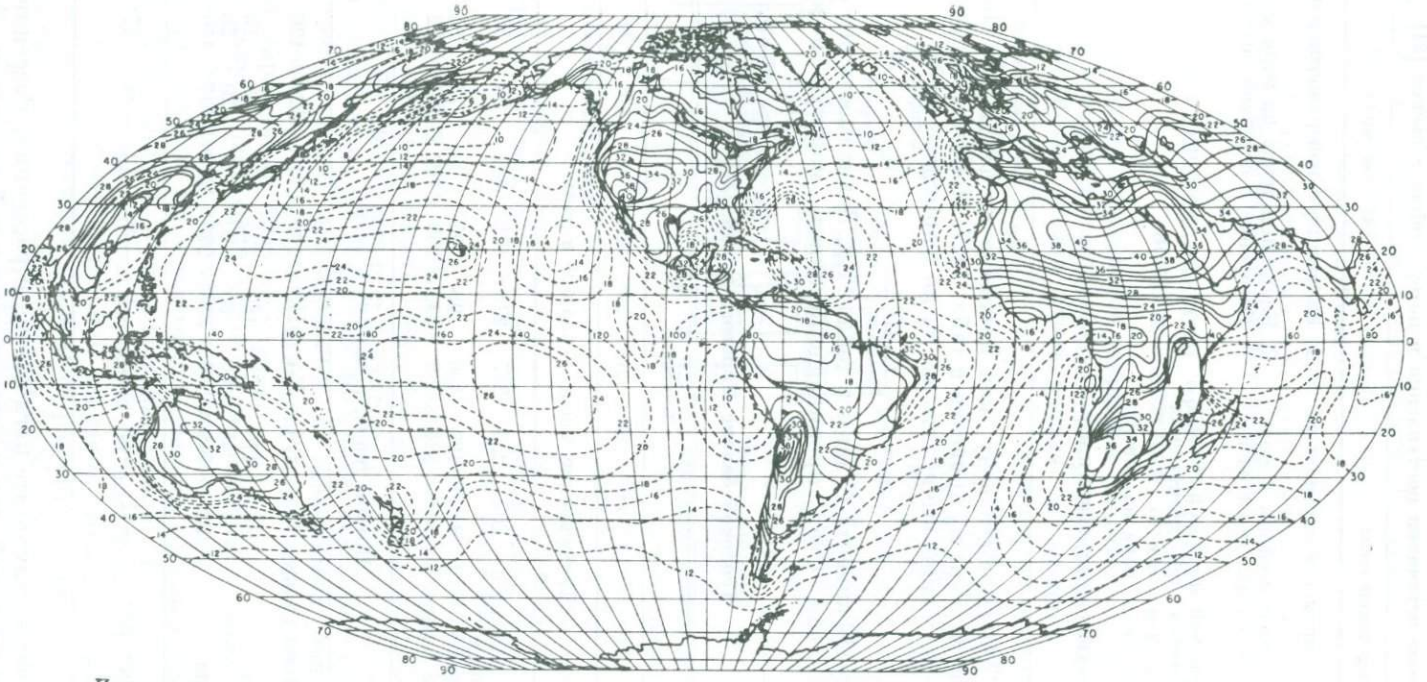
Таблица 11.5

Тепловой баланс Мирового океана [21]

	Широта									
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Поступление тепла, г·кал/см² в день										
Прямая солнечная радиация с учетом облачности	202	255	267	233	171	107	80	58	44	39
Рассеянная радиация	166	129	106	99	98	95	73	54	41	36
Общее поступление тепла	368	384	373	332	269	202	153	112	85	75
Потери тепла, г·кал/см² в день										
Эффективная обратная радиация	118	134	144	143	133	116	121	126	131	137
Теплота испарения	164	170	176	160	125	78	36	13	6	0
Конвекция	45	45	40	35	20	20	20	20	20	20
Общие потери тепла	327	349	360	338	278	214	177	159	157	157
Разность между поступлением и потерями	+41	+35	+13	—6	—9	—12	—24	—47	—72	—82

постепенно угасает в результате поглощения и рассеяния. Рассеяние осуществляется как самой водой, так и взвешенными в ней частицами. Если I_0 — интенсивность проникающего света, то интенсивность I на глубине x метров выразится формулой

$$I = Ie_0^{-\varkappa x}, \tag{11.3}$$



Единица:
100 часов солнечной освещенности

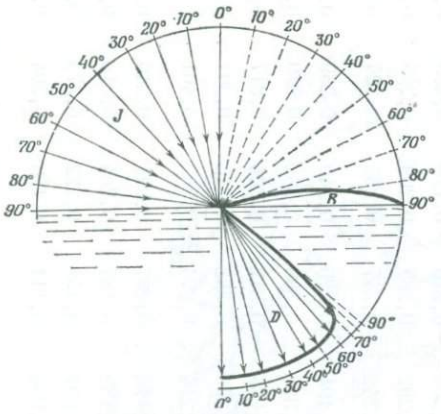
Фиг. 11.5. Среднегодовое количество часов солнечной освещенности.

Таблица 11.6

Средние количества солнечной и воздушной радиации [1], ежемесячно поступающей на поверхность океана в различных районах [74]

Район		Месяц											
широта	долгота	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
60° с. ш.	7° в. д.—56° з. д.	0,002	0,053	0,125	0,207	0,272	0,292	0,267	0,212	0,147	0,074	0,006	0
60° » »	135°—170° з. д.	0,005	0,078	0,155	0,208	0,269	0,260	0,242	0,185	0,127	0,077	0,015	0
52° » »	10° з. д.	0,048	0,089	0,148	0,219	0,258	0,267	0,251	0,211	0,160	0,104	0,062	0,041
52° » »	129° з. д.	0,053	0,091	0,135	0,185	0,246	0,250	0,230	0,214	0,158	0,097	0,058	0,039
42° » »	66—70° з. д.	0,094	0,138	0,212	0,272	0,306	0,329	0,302	0,267	0,230	0,174	0,115	0,086
42° » »	124° з. д.	0,100	0,151	0,210	0,286	0,331	0,360	0,320	0,274	0,231	0,174	0,113	0,029
30° » »	65—77° з. д.	0,146	0,165	0,238	0,285	0,317	0,310	0,301	0,282	0,239	0,188	0,169	0,142
30° » »	128—130° в. д.	0,141	0,153	0,199	0,241	0,258	0,238	0,256	0,260	0,219	0,178	0,153	0,135
10° » »	61—69° з. д.	0,254	0,276	0,299	0,305	0,272	0,276	0,285	0,292	0,287	0,269	0,248	0,239
10° » »	116° в. д.—80° з. д.	0,226	0,257	0,292	0,278	0,255	0,239	0,240	0,242	0,247	0,237	0,224	0,219
0	7—12° в. д.	0,239	0,248	0,244	0,230	0,210	0,196	0,188	0,194	0,220	0,240	0,239	0,235
0	48° з. д. и 170° в. д.	0,261	0,265	0,282	0,297	0,309	0,300	0,300	0,340	0,366	0,362	0,339	0,278
10° ю. ш.	14° в. д., 36—38° з. д.	0,329	0,328	0,301	0,254	0,219	0,206	0,232	0,278	0,312	0,324	0,317	0,320
10° » »	72°—171° в. д.	0,290	0,308	0,315	0,289	0,266	0,253	0,269	0,306	0,332	0,313	0,301	0,303
30° » »	17 и 116° в. д.	0,452	0,406	0,340	0,254	0,186	0,148	0,166	0,214	0,274	0,362	0,401	0,430
30° » »	110° з. д.	0,380	0,330	0,260	0,209	0,162	0,130	0,145	0,176	0,237	0,321	0,340	0,390
42° » »	73° з. д.; 147° в. д.	0,343	0,297	0,223	0,154	0,104	0,085	0,092	0,135	0,187	0,264	0,310	0,348
52° » »	58° з. д.	0,289	0,237	0,167	0,112	0,062	0,039	0,049	0,097	0,150	0,222	0,273	0,302
60° » »	45° з. д.	0,213	0,171	0,105	0,056	0,011	0	0,003	0,054	0,111	0,156	0,204	0,221

[1] В г·кал/(см²·мин).



Фиг. 11.6. Графическое изображение свойств отраженной и проходящей радиации интенсивностью 100 единиц, падающей на поверхность моря под различными углами [21].

где $\varkappa$ — коэффициент угасания. На фиг. 11.7 показана зависимость $\varkappa$ от длины волны в морской воде.

Характер и глубина проникновения света важны для морской химии по двум причинам. Большая часть световой энергии переходит, видимо,

Таблица 11.7

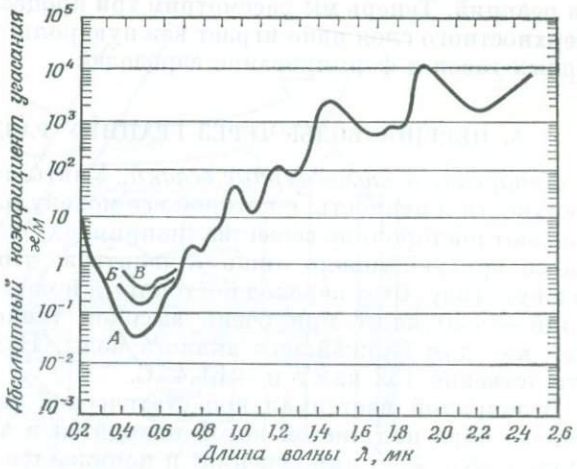
Показатель преломления чистой воды [23]

Температура, °C				
	10	20	30	40
λ	n_0			
0,70652	1,330704	1,330019	1,328993	1,327685
0,66781	1567	0876	9843	8528
0,65628	1843	1151	1,330116	8798
0,58926	3690	2988	1940	1,330610
0,58756	3744	3041	1993	0662
0,57696	4085	3380	2331	0998
0,54607	5176	4466	3411	2071
0,50157	7070	6353	5289	3939
0,48613	7842	7123	6055	4702
0,47131	8653	7931	6860	5504
0,44715	1,340149	9423	8347	6984
0,43583	0938	1,340210	9131	7765
0,40466	3476	2742	1,341656	1,340280

Таблица 11.8

Поправка к показателю преломления для морской воды: $C = (n_s - n_0) \cdot 10^6$

Температура, °C					
S, ‰	0	10	20	30	40
20	4001	3814	3697	3621	3571
25	4989	4759	4617	4524	4463
30	5977	5708	5538	5429	5357
35	6966	6657	6463	6337	6254
40	7956	7610	7391	7250	7157



Ф и г. 11.7. Абсолютный коэффициент угасания в зависимости от длины волны [108].

А — дистиллированная вода; *Б* — прибрежная вода; *В* — вода из Чесапикского залива.

в тепловую, что вызывает нагревание поверхностной воды, увеличивает испарение и приводит к колебаниям солености приповерхностных вод. Часть этой энергии используется, естественно, в процессе фотосинтеза, имеющем всеобщее значение. Нагревание поверхностной воды, несомненно, сдвигает химические равновесия и ускоряет течение химических реакций, включая биологические процессы. Однако, насколько это известно, систематического изучения указанной проблемы пока не предпринималось. Мало известно и о возможности непосредственных фотохимических реакций, помимо фотосинтеза, на поверхности раздела воздух — морская вода. В то же время обогащение иодом атмосферы над океаном связывают с фотохимическим окислением иода на поверхности воды [26, 27, 79].

Ранее уже упоминалось, что вследствие диффузии перенос вещества в океане пренебрежимо мал по сравнению с макроскопическими процессами перемешивания. Аналогичным образом перенос тепла из-за теплопроводности также играет резко подчиненную роль. Дефант [21] рассчитал, что, для

Таблица 11.9

Теплопроводность (Вт/см·°С) морской воды при 17,5° С и 1 атм [23]

S, ‰				
0	10	20	30	40
0,00583	0,00569	0,00563	0,00560	0,00558

того чтобы термальная аномалия распространилась на 100 м путем одной теплопроводности, потребовалось бы более 2000 лет. Дорси [23] приводит значения теплопроводности морской воды при температуре 17,5° С (табл. 11.9). При увеличении давления от 1 до 1000 атм теплопроводность чистой воды увеличивается на 5,8%. Однако не следует забывать, что в тех случаях, когда циркуляция воды ограниченна, например в организмах и морских осадках, весь перенос вещества может осуществляться путем диффузии, а весь перенос тепла — путем теплопроводности.

Механическая энергия (ветер — волны), переносимая через поверхность раздела воздух — вода, также приводит к некоторым химическим следствиям. Частично она переходит в тепловую энергию. Но, что более важно, перемешивание помогает, как известно каждому химику, течению большин-

ства реакций. Теперь мы рассмотрим три процесса, в которых перемешивание поверхностного слоя явно играет важную роль: испарение, растворение атмосферных газов и формирование аэрозолей.

5. ПЕРЕНОС ВОДЫ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ — МОРЕ

Испарение и атмосферные осадки. Учитывая прочную структуру водной поверхности и цепкость, с которой все молекулы воды, особенно те, которым угрожают посторонние вещества (например, у поверхности раздела) держатся одна за другую, можно лишь удивляться, что им все же удается перейти в газовую фазу. Этот переход постоянный и массовый, но он требует огромных усилий — 540 кал/г при очень высокой температуре, 100° С (табл. 11.1), тогда как для ближайшего аналога воды, H_2S, подобные величины равны соответственно 132 кал/г и —61,4° С.

В закрытой изотермальной статической системе парциальное давление водяного пара над чистой водой находится в прямой зависимости от температуры (табл. А.26 приложения) и понижается при добавлении электролита в случае разбавленных растворов по закону Рауля (1.1). Для морской воды соблюдается следующее отношение:

$$P = P_0(1 - 0{,}000537S), \tag{11.4}$$

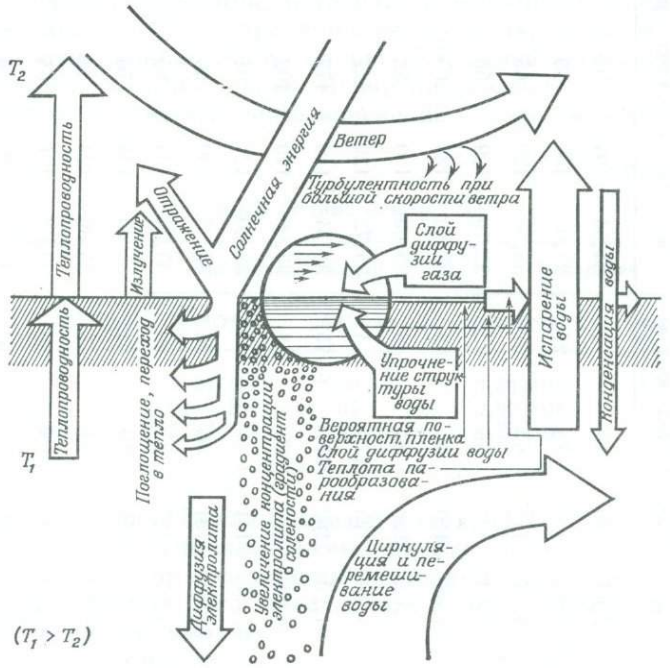
где P_0 — давление пара чистой воды. Значения давления пара морской воды с соленостью 35‰ при различных температурах приведены в табл. 11.10.

Таблица 11.10

Давление пара (в миллибарах) над морской водой с соленостью 35‰ [107]

Температура, °С	Давление пара, миллибар	Температура, °С	Давление пара, миллибар
−2	5,19	16	17,85
−1	5,57	17	19,02
0	5,99	18	20,26
1	6,44	19	21,57
2	6,92	20	22,96
3	7,43	21	24,42
4	7,98	22	25,96
5	8,56	23	27,59
6	9,17	24	29,30
7	9,83	25	31,12
8	10,52	26	33,01
9	11,26	27	35,02
10	12,05	28	37,13
11	12,88	29	39,33
12	13,76	30	41,68
13	14,70	31	44,13
14	15,69	32	46,71
15	16,74		

Если начальное давление пара в газовой фазе превышает равновесное давление при данной температуре, пар конденсируется и переходит в жидкую фазу. Если это давление меньше равновесного, вода испаряется и переходит из жидкого в газообразное состояние. В океанах процесс испарения более распространен, чем конденсация у поверхности. Конденсация может происходить не только на самой поверхности моря, но и значительно выше и в стороне от него (дождь) или несколько выше поверхности воды (туман). Скорость достижения равновесия в закрытой изотермальной системе — несколько более сложный, но теоретически также разрешимый вопрос, поскольку она



Фиг. 11.8. Испарение с поверхности моря.

определяется лишь температурой, количеством вещества, газовой диффузией и теплопроводностью. Реальная же ситуация на поверхности моря чрезвычайно сложна. Подробное рассмотрение теории испарения с поверхности моря выходит за рамки настоящей книги; этому вопросу посвящен ряд других работ [1, 20, 97, 106]. Фиг. 11.8 — более подробный вариант фиг. 11.4— иллюстрирует попытку представить в обобщенном виде перенос тепла (слева), перенос вещества (справа) и структурные явления (в центре), поскольку все они играют важную роль в процессе испарения. Особенно эффективно способствует испарению с поверхности моря ветер. Попытки строго учесть ветровой эффект приводят к разработке весьма сложных формул, однако Свердруп, Джонсон и Флеминг [107] предложили для вычисления среднего годового испарения E (в сантиметрах) следующее простое правило:

$$E = 3{,}7\,(\overline{p} - \overline{p}_a)\,\overline{u}, \tag{11.5}$$

где $\overline{p}$ — среднее давление пара (в миллибарах) на поверхности моря, зависящее от температуры и солености, $\overline{p}_a$ — среднее давление пара в воздухе в 6 м от поверхности моря, $\overline{u}$ — средняя скорость ветра (м/с) на той же высоте.

На фиг. 11.8 было принято, что поверхность моря гладкая. Нет необходимости говорить, что если эта поверхность под воздействием ветра делается неровной, то вопрос значительно усложняется. На фигуре принято, что температура поверхностной воды T_1 выше, чем температура воздуха. При таких условиях, свойственных средним и высоким широтам в зимние месяцы, испарение максимальное.

Испарение можно оценить также по тепловому балансу между атмосферой и гидросферой, однако этот метод, в основном термодинамический, немного дает для познания природы микроскопических процессов, обусловливающих испарение.

Таблица 11.11

Средние величины солености (S), испарения (E), выпадения атмосферных осадков (P) и разности $E - P$ для каждой пятой параллели между 40° с. ш. и 50° ю. ш. [107]

Широта	Атлантический океан				Индийский океан				Тихий океан				Океаны в целом			
	S, ‰	E, см/год	P, см/год	$E-P$, см/год	S, ‰	E, см/год	P, см/год	$E-P$, см/год	S, ‰	E, см/год	P, см/год	$E-P$, см/год	S, ‰	E, см/год	P, см/год	$E-P$ см/год
40° с. ш.	35,80	94	76	18	—	—	—	—	33,64	94	93	1	34,54	94	93	1
35° » »	36,46	107	64	43	—	—	—	—	34,10	106	79	27	35,05	106	79	27
30° » »	36,79	121	54	67	—	—	—	—	34,77	116	65	51	35,56	120	65	55
25° » »	36,87	140	42	98	—	—	—	—	35,00	127	55	72	35,79	129	55	74
20° » »	36,47	149	40	110	(35,05)	(125)	(74)	(51)	34,88	130	62	68	35,44	133	65	68
15° » »	35,92	145	62	83	(35,07)	(125)	(73)	(52)	34,67	128	82	46	35,09	130	82	48
10° » »	35,62	132	101	31	(34,92)	(125)	(88)	(37)	34,29	123	127	−4	34,72	129	127	2
5° » »	34,98	105	144	−39	(34,82)	(125)	(107)	(18)	34,29	102	(177)	(−75)	34,54	110	177	−67
0° » »	35,67	116	96	20	34,15	125	131	−6	34,85	116	98	18	35,08	119	102	17
5° ю. ш.	35,77	141	42	99	34,93	121	167	−46	35,11	131	91	40	35,20	124	91	33
10° » »	36,45	143	22	121	34,57	99	156	−57	35,38	131	96	35	35,34	130	96	34
15° » »	36,79	138	19	119	34,75	121	83	38	35,57	125	85	40	35,54	134	85	49
20° » »	36,54	132	30	102	35,15	143	59	84	35,70	121	70	51	35,69	134	70	64
25° » »	36,20	124	40	84	35,45	145	46	99	35,62	116	61	55	35,69	124	62	62
30° » »	35,72	116	45	71	35,89	134	58	76	35,40	110	64	46	35,62	111	64	47
35° » »	35,35	99	55	44	35,60	121	60	61	35,00	97	64	33	35,32	99	64	35
40° » »	35,65	81	72	9	35,10	83	73	10	34,61	81	84	−3	34,79	81	84	−3
45° » »	34,19	64	73	−9	34,25	64	79	−15	34,32	64	85	−21	34,14	64	85	−21
50° » »	33,94	43	72	−29	33,87	43	79	−36	34,16	43	84	−41	33,99	43	84	−41

Средние значения испарения, выпадения атмосферных осадков и их разности даны в табл. 11.11. Корреляция между испарением и соленостью поверхностной воды (тонкая линия на фиг. 5.7) свидетельствует, что между этими явлениями есть тесная связь. Испарение колеблется также в течение дня, обусловливая соответствующее изменение солености (фиг. 5.4).

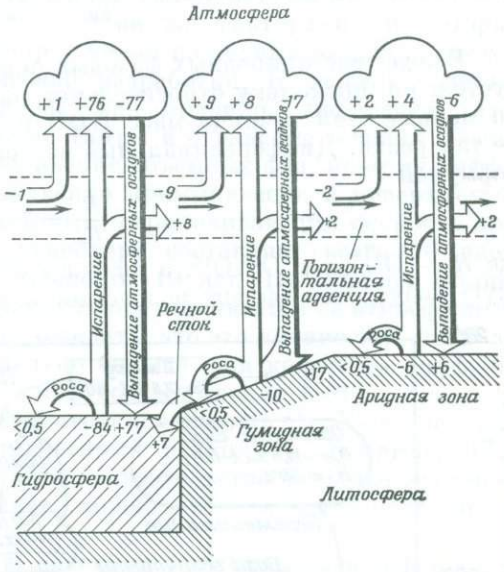
Таблица 11.12

Водный баланс Земли [21]

	Атмосферные осадки		Испарение	
	км³/год	см/год	км³/год	см/год
Океан	$3{,}24 \cdot 10^5$	90	$3{,}61 \cdot 10^5$	100
Континент	$0{,}99 \cdot 10^5$	67	$0{,}62 \cdot 10^5$	42
Земля в целом	$4{,}23 \cdot 10^5$	83	$4{,}23 \cdot 10^5$	83

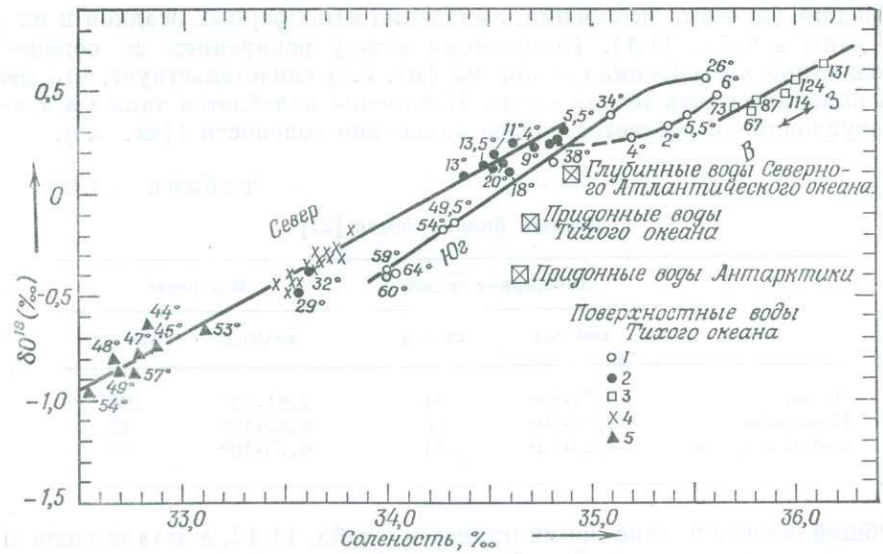
Общий водный баланс Земли приведен в табл. 11.12, а детали гидрологического цикла схематически изображены на фиг. 11.9.

Разница в процентном содержании различных изотопов легких элементов относительно велика, что обусловливает возможность значительных изотопных эффектов при химических реакциях и фазовых переходах, в частности при испарении и замерзании. Природная вода, включая морскую, состоит из H_2O^{16}, HDO и H_2O^{18} в отношении 1 000 000 : 320 : 2000 [19]. Считают, что структура D_2O чрезвычайно близка к структуре H_2O, отличаясь лишь несколько большей прочностью [8, 56, 62, 64], поскольку присущая ей дейтериевая связь сильнее водородной.



Фиг. 11.9. Гидрологический цикл Земли (при условной сумме 100).

В природных водах, в связи с огромным значением отношения H/D, D_2O не встречается и молекулы HDO всегда окружены молекулами H_2O. Воздействие HDO на объемную или поверхностную структуру воды пока не выяснено, но в любом случае большая масса HDO и бóльшая прочность дейтериевой связи приводит к тому, что этой молекуле труднее выйти из жидкой фазы, чем H_2O. Вследствие этого давление пара HDO ниже, чем H_2O, и в процессе испарения HDO имеет тенденцию концентрироваться в жидкой фазе. Изотопное фракционирование при испарении приводит к росту отношения D/H в экваториальных и поверхностных водах по сравнению с глубинными водами [38, 40, 51, 92]. При выпадении атмосферных осадков наблюдается обратная картина: молекулы воды, содержащие тяжелый изотоп (D или O^{18}), осаждаются в первую очередь, и дождь обогащается ими [64]. Изотопное фракционирование происходит также при замерзании и таянии. Арктический лед содержит почти на 2% больше D, чем морская вода, из которой он образуется [39, 111].



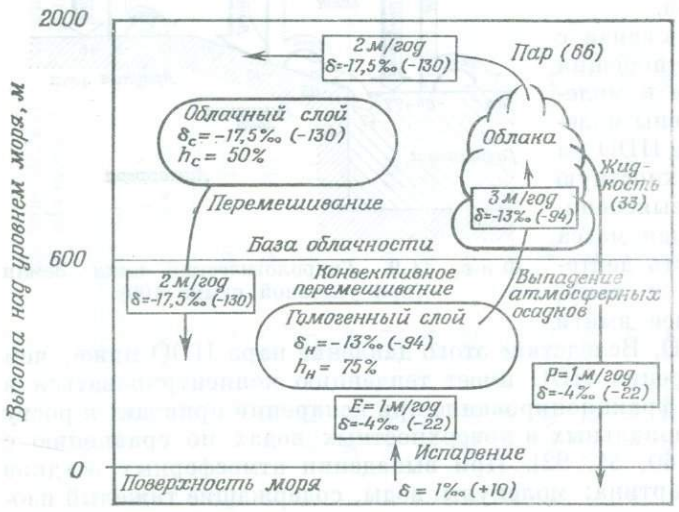
Ф и г. 11.10. Зависимость между изотопным эффектом O^{18} и соленостью в водах Тихого океана [19].

1 — экспедиция «Мансун», южная часть Тихого океана; *2* — экспедиция «Мансун», северная часть Тихого океана; *3* — экспедиция «Райспак»; *4* — среднемесячные значения у пирса Сио; *5* — экспедиция «Липфрог».

Вследствие природных фазовых переходов изотоп O^{18} также фракционируется, но, поскольку относительная разница масс H_2O^{18} и H_2O^{16} значительно меньше, чем разница масс HDO и H_2O, изотопные эффекты выражены не так резко. Дифференциальный изотопный эффект δ для O^{18} определяется формулой

$$\frac{R}{R_s} = 1 + \delta, \tag{11.6}$$

где R — D/H или O^{18}/O^{16}, а индекс s означает среднюю стандартную океанскую воду. Этот эффект возрастает с увеличением солености (фиг. 11.10).



Ф и г. 11.11. Схема зависимости изотопных эффектов от испарения, выпадения атмосферных осадков и перемешивания в зоне пассатных ветров [19].

Первая цифра обозначает δ для O^{18}, вторая, в скобках — для D.

Как и D, O^{18} имеет тенденцию концентрироваться при испарении в поверхностном слое воды, и его содержание в значительной мере зависит от источников пресных вод. Например, содержание O^{18} в глубинных океанских

водах во многом определяется тем, что они разбавляются опускающейся вниз полярной водой [19, 29]. Теория изотопного фракционирования в океане, особенно в отношении O^{18}, разработана Крейгом и Гордоном [19]. Ими предложена схема испарения — осаждения — перемешивания для зоны пассатных ветров, показанная на фиг. 11.11. Температуру воды древних морей можно оценить по отношению O^{18}/O^{16} в воде и карбонатных осадках [28, 109].

6. ОБМЕН ГАЗАМИ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ — МОРСКАЯ ВОДА

В предыдущем разделе мы рассмотрели вопрос о переносе водяного пара из моря в атмосферу при испарении. В следующем разделе, посвященном воздушным пузырькам, мы рассмотрим, каким образом растворенные газы возвращаются из моря в атмосферу. Поэтому настоящий раздел главным образом посвящен вопросу о растворении атмосферных газов в море. Поскольку термодинамика подобных процессов рассматривалась в гл. 2, а равновесия и растворимости — в гл. 7, мы остановимся на кинетике, или скорости растворения, газов в океане.

Если парциальное давление газа в атмосфере больше, чем равновесное парциальное давление газа в морской воде (при данной температуре и солености), то происходит переход молекул из газовой фазы в жидкую. В противоположном случае морская вода выделяет газ в атмосферу. Поскольку перенос газов определяется в основном теми же факторами, от которых зависит испарение (фиг. 11.8), этот вопрос может на первый взгляд показаться слишком сложным для теоретической разработки. К счастью, однако, скорость газового переноса обусловлена, как правило, диффузией газов через поверхностный пограничный слой. Ветры и океанские течения обеспечивают сравнительно быстрое перемешивание объемных фаз, поэтому диффузия через спокойные зоны, непосредственно примыкающие к поверхностям раздела, выглядит на этом фоне медленным, ограничивающим скорость процессом. Время пребывания воды в атмосфере составляет всего 10 дней, а время пребывания CO_2 в океане — около 5—10 лет. По мнению Болина [13], это означает, что в случае CO_2 скорость ограничивается не атмосферным, а водным пограничным слоем. Следует ожидать, что это именно так, поскольку константа диффузии газов значительно больше, чем константа диффузии в жидкой фазе: 10^{-2} см^2/с и $3 \cdot 10^{-5}$ см^2/с соответственно [101].

Известно, что растворение CO_2 в противоположность O_2, N_2 и благородным газам может осложняться химическими реакциями, например (7.2) и (7.3). Однако Канвишер [61] представил доказательства того, что реакционная способность CO_2 ненамного меняет скорость обмена через поверхность океанской воды.

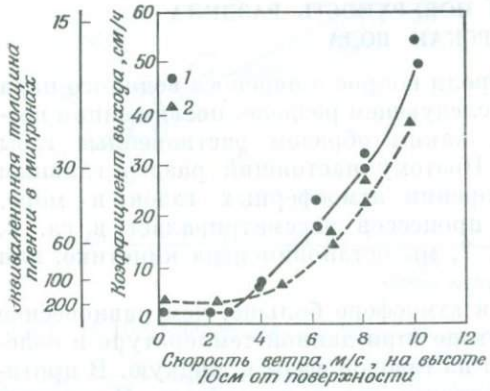
Благодаря вихревой диффузии и адвекции молекулы газа переносятся к поверхностям раздела сравнительно быстро. Затем в пределах отдельных слоев газовые молекулы перемещаются вследствие молекулярной диффузии. Канвишер [61] дает для потока газа dG/dt через слой следующее выражение:

$$\text{поток} = \frac{dG}{dt} = \frac{\Delta CD}{t} \tag{11.7}$$

где «движущей силой» является разница в концентрации газа между нижним и верхним слоями толщиной t, а D представляет собой диффузионную способность. При 20° С она близка к величине $2 \cdot 10^{-5}$ см/с для всех атмосферных газов. Разница в концентрации зависит от парциального давления и растворимостей газов, которые в свою очередь весьма различны для некоторых атмосферных газов; следовательно, при данном парциальном давлении $(dG/dt)_{O_2}$ должно быть в два раза выше, чем $(dG/dt)_{N_2}$.

В зависимости от характера волнения толщина поверхностного слоя оценивается от $5 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 см, составляя в среднем 0,01 см, что соответствует 10^5 молекулярных диаметров. Волнение уменьшает эффективную толщину этого слоя: сильное перемешивание легко сокращает толщину поверхностной пленки вдвое, а заметное сокращение ее толщины происходит при скоростях ветра более 2 м/с (фиг. 11.12).

Даунинг и Трусдейл [24] установили также, что скорость растворения O_2 в чистой и соленой воде увеличивается с увеличением скорости ветра. Тот же эффект достигается при перемешивании, увеличении высоты волны и росте температуры. Нефтяные пленки заметно влияют на скорость растворения только тогда, когда их толщина превышает 10^{-4} см, однако некоторые другие растворимые поверхностно-активные вещества могут замедлять скорость растворения газов.



Ф и г. 11.12. Влияние скорости ветра на обмен газами между жидкостью и воздухом [61].

1 — спокойная поверхность; *2* — волны высотой 3 см, 60 в минуту.

В том, что общепринятая теория переноса газов качественно верна, нет никаких сомнений. Несмотря на свою простоту, она применима ко многим реальным ситуациям в океане, хотя они бесконечно сложны. Однако вычисленные значения толщины поверхностных пленок вызывают сомнения. Если, как мы предположили, структура жидкой воды становится более упорядоченной по мере приближения к поверхности раздела, то следует ожидать более медленной диффузии газовых молекул в поверхностном слое по сравнению с объемной жидкой фазой. Коэффициент диффузии мог бы уменьшиться еще сильнее при охлаждении поверхностной пленки в результате испарения [34]. Однако в структурно-упорядоченном поверхностном слое газовые молекулы могут диффундировать аналогично тому, как происходит газовая диффузия в твердых веществах, молекулы которых полностью или частично

Таблица 11.13

Перенос газа через границу раздела газ — жидкость

Газ	Скорость переноса через границу поверхности раздела воздух — море	Условия	Литература
O_2, N_2	—	В растворе пузырьков	[114]
O_2	$30 \cdot 10^4$ мл O_2/(м²·год)	Поверхность залива Мэн, октябрь—март	[91]
CO_2	24 моля/(м²·год)	Среднее для океана	[18]
O_2	1—60 см/ч·коэффициент выхода	В зависимости от перемешивания, скорости ветра, высоты волн, наличия пленок и т. д.	[24]
Воздух	2—60 см/ч·коэффициент выхода	Сильно зависит от скорости ветра	[61]
CO_2	0,32 мг/(см²·мин·атм)	—	[104]
CO_2	0,020 мг/(см²·мин·атм)	—	[78]
CO_2	3—5 моль/(м²·год)	Озера	[15]
O_2	$1{,}23 \cdot 10^4$ мл O_2/(м²·мес)	*In situ*, побережье Орегона	[87]
CO_2	18 моль/(см²·атм·год)	Тихий океан	[63]
CO_2	$8 \cdot 10^{-3}$ см/с	Мексиканский залив	[84]

лишены гидратных оболочек. Эти интересные вопросы заслуживают дальнейшего изучения. Данные о скорости диффузии газов через пограничный слой могли бы во многом помочь исследованию вопроса о толщине и природе структуры поверхностной пленки воды. Во всяком случае, можно предполагать, что скорости диффузии газов в поверхностном слое воды преувеличены и, следовательно, данные о толщине поверхностной пленки завышены почти в 10 раз.

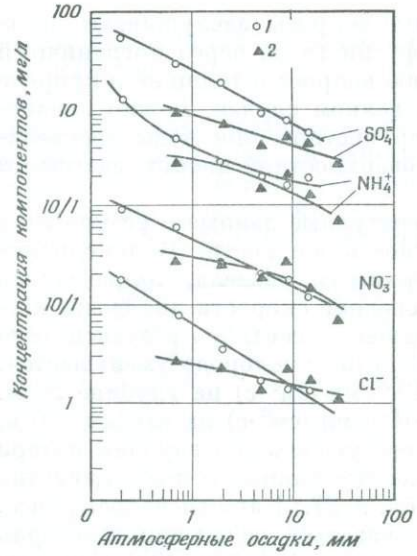
В табл. 11.13 сведены современные литературные данные о результатах исследования переноса газов через поверхность жидкости. В дополнение к данным о потоке кислорода через поверхность раздела, приведенным в табл. 11.13, Питкович [87] оценил также средние скорости диффузии кислорода в водах близ побережья Орегона в июне — сентябре в зависимости от глубины. Выяснилось, что с глубиной поток кислорода уменьшается: $3{,}88 \cdot 10^{-7}$ мл/(см^2·с) на глубине 10 м; $2{,}51 \cdot 10^{-7}$ мл/(см^2·с) на глубине 20 м, $0{,}55 \cdot 10^{-7}$ мл/(см^2·с) на глубине 30 м и $0{,}05 \cdot 10^{-7}$ мл/(см^2·с) на глубине 40 м. Следовательно, в течение этих месяцев по мере увеличения глубины потери кислорода сокращаются. (Некоторые современные данные о коэффициентах диффузии газов в чистой воде приведены в табл. А.27.) Как отмечалось ранее, скорость растворения CO_2 в океане может оказаться решающим фактором в очищении земной атмосферы от промышленного загрязнения [93]. Скорость обмена CO_2 между океаном и атмосферой уменьшается в результате ограниченной скорости гидратации этого газа [13].

7. ПОСТУПЛЕНИЕ В ОКЕАН ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ АТМОСФЕРЫ

Несмотря на то что растворение атмосферных газов в морской воде и дождевые воды представляют основной вид переноса вещества из воздуха в океан, есть и другие пути поступления химических веществ в океан. Общее количество этих веществ может быть значительным, но по сравнению с массой химических соединений, растворенных в морской воде, оно представляет собой буквально «каплю в море». Тем не менее, несмотря на сравнительно малое количество этих химических веществ, их значение нельзя недооценивать, поскольку они могут дать ключ к пониманию природы взаимодействия атмосферы, литосферы и гидросферы.

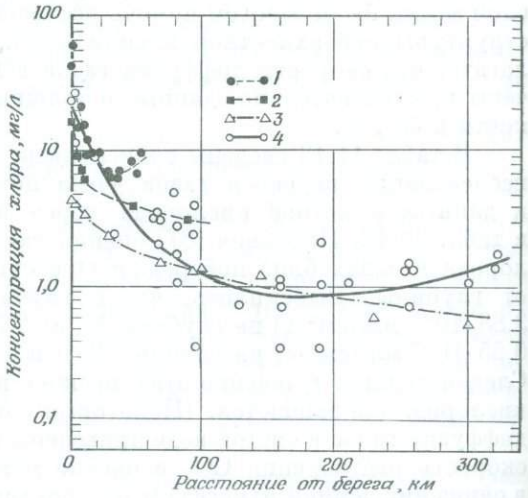
Некоторые из этих химических веществ падают непосредственно в океан в твердой форме, другие растворяются в дождевой воде и привносятся вместе с ней. Химический состав дождевой воды весьма изменчив. Он во многом связан с происхождением и историей частиц воды и зависит от характера загрязнений, вызванных деятельностью человека, включая промышленные и радиоактивные загрязнения. Имеется значительное количество детальных химических анализов дождевой воды, однако ее пробы в большинстве случаев отбирались на континентах. Наиболее распространенными и чаще всего анализируемыми компонентами дождевой воды являются Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, HCO_3^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и NH_4^+ (фиг. 11.13). Помимо этого, дождевая вода может содержать и более редкие компоненты — P_2O_5, I_2, H_2O_2, формальдегид и даже органические и нерастворимые вещества, возможно, служившие центрами, вокруг которых формировались дождевые капли. Содержание органического углерода в атмосферных осадках, выпадающих над Швецией, достигает 1,7—3,4 мг/л, а концентрация нерастворимого материала сравнима с таковой растворимого вещества [59]. Некоторые компоненты дождевой воды попадают в атмосферу из океана (см. следующий раздел) и при выпадении осадков возвращаются обратно. Поэтому не удивительно, что содержание в дождевой воде этих морских по происхождению компонентов уменьшается по мере удаления от берега (фиг. 11.14).

Ветры, дующие с континентов, поставляют в океан значительное количество тонкой пыли, переносимой на значительные расстояния. Эта пыль осаждается на дно океана и входит в состав океанских осадков [2]. На



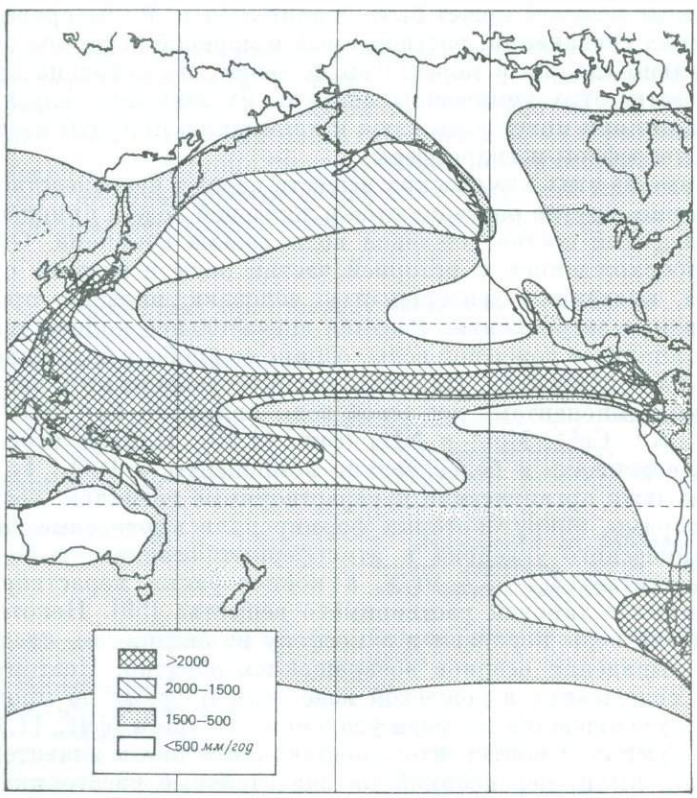
Ф и г. 11.13. Содержание различных компонентов в дождевой воде, отобранной во Франкфурте-на-Майне (загрязненная атмосфера) и в обсерватории Таунус (незагрязненная атмосфера) [59].

1 — Франкфурт-на-Майне; *2* — обсерватория Таунус.



Ф и г. 11.14. Уменьшение содержания хлора в дождевой воде с удалением от берега моря [59].

1 — Англия; *2* — Нидерланды; *3* — Швеция; *4* — Австралия.



Ф и г. 11.15. Годовое количество осадков над Тихим океаном [3].

фиг. 11.15 приведены данные о распределении масс выпадающих над Тихим океаном атмосферных осадков, на фиг. 11.16 — данные о продукции биогенного аморфного кремнезема в том же районе; для сравнения на фиг. 11.17 показано распределение слюды континентального происхождения в поверхностном слое осадков Тихого океана. Наибольший интерес представляет южная часть Тихого океана, где при отсутствии усложняющего влияния поставляемых реками терригенных минералов можно четко проследить, как пыль из Австралии переносится на восток в зоне «ревущих сороковых» широт почти через весь океан. Базальтовые породы бассейна Тихого океана содержат мало кварца. Следовательно, кварц, обнаруженный в образцах поверхностного слоя осадков, как и слюда, приносится в океан ветром [94].

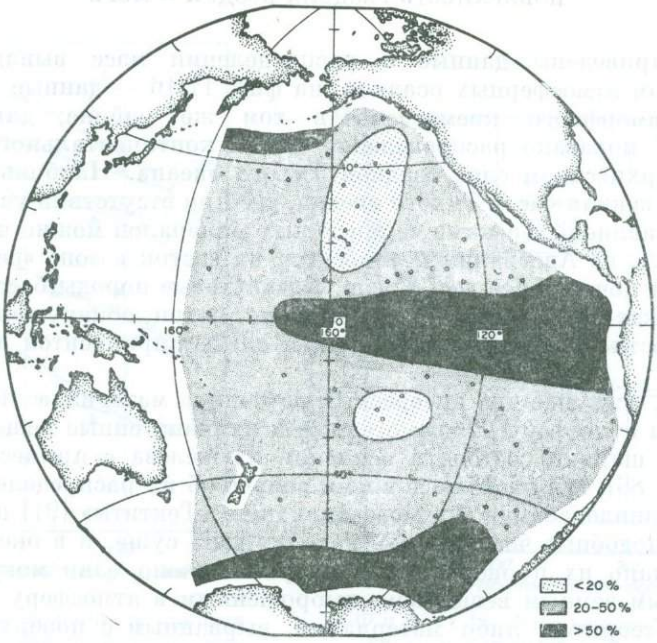
Наконец, есть еще два интересных источника материала, поступающего в океан через атмосферу — космогенные и вулканогенные вещества [2, 94]. Космогенные шарики состоят в основном из железа с примесью кобальта и никеля [16, 86], и в настоящее время вопрос об их распределении на суше и в океане привлекает все большее внимание. «Тектиты» [91] представляют собой стеклоподобные частицы. Их находят и на суше, и в океанских осадках [44], однако их происхождение не установлено. Они могут быть либо расплавленным земным веществом, выброшенным в атмосферу при падении на Землю метеоритов, либо материалом, вырванным с поверхности Луны.

Вулканы выбрасывают в океан растворы, нерастворимый твердый материал и газы — либо непосредственно, при подводных извержениях, либо через атмосферу и поверхность раздела воздух — морская вода. Исследование теплого поля, о котором имеется очень мало данных, могло бы значительно содействовать пониманию процессов переноса и распределения вещества в океане при участии как атмосферных, так и собственно океанских факторов. В некоторых случаях точный возраст отложений может быть установлен с помощью археологических или исторических данных.

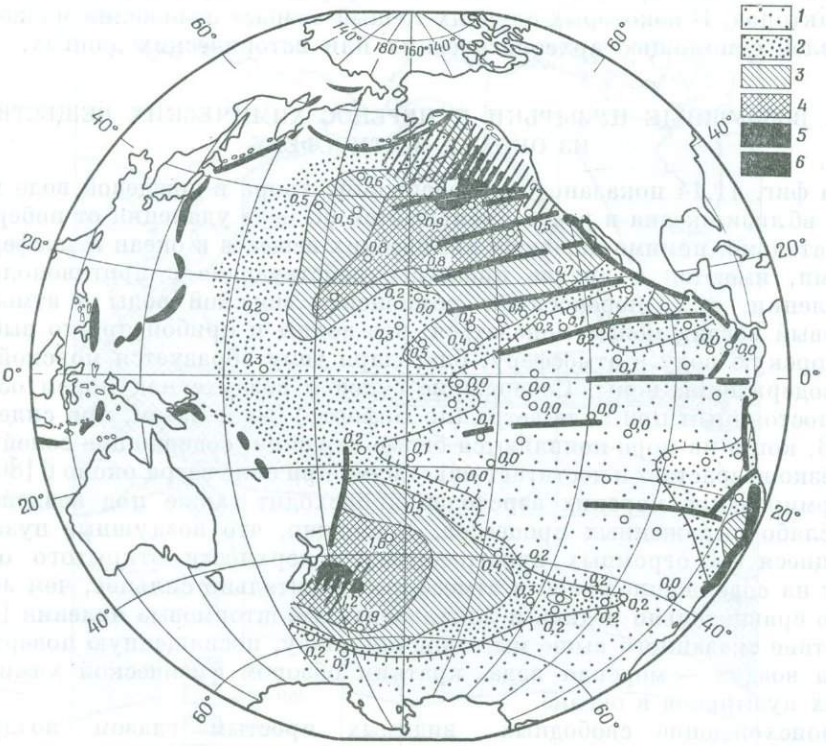
8. ВОЗДУШНЫЕ ПУЗЫРЬКИ И ПЕРЕНОС ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОКЕАНА В АТМОСФЕРУ

На фиг. 11.14 показано, что содержание хлора в дождевой воде максимально вблизи океана и резко уменьшается по мере удаления от побережья. Следовательно, помимо переноса химических веществ в океан атмосферными осадками, имеются и другие процессы, действующие в противоположном направлении, т. е. переносящие компоненты морской воды в атмосферу. На первый взгляд может показаться, что волны и прибой просто выбрасывают морскую воду в атмосферу, благодаря чему образуется морской аэрозоль, содержащий ионы. Содержание солей в воздухе над морем остается почти постоянным при силе ветра (по Бофорту) 0—3. Затем, при силе ветра около 3, когда на море появляются белые барашки, содержание солей в воздухе резко возрастает и достигает максимума при силе ветра около 6 [80, 110]. Но формирование морских аэрозолей происходит также под воздействием более слабо выраженных процессов. Возможно, что воздушные пузырьки, лопающиеся на огромных пространствах поверхности открытого океана, влияют на содержание солей в атмосфере значительно сильнее, чем эффектные, но сравнительно редкие и локализованные штормовые явления [9, 11]. Вследствие сказанного выше мы закончим главу, посвященную поверхности раздела воздух — морская вода, кратким обзором физической химии воздушных пузырьков в океане.

Происхождение свободных, видимых простым глазом воздушных пузырьков в океане кажется несколько таинственным. Некоторые пузырьки образуются при захвате воздуха волнами, однако в «нормальных» условиях большая часть пузырьков возникает, видимо, при увеличении микропузырь-



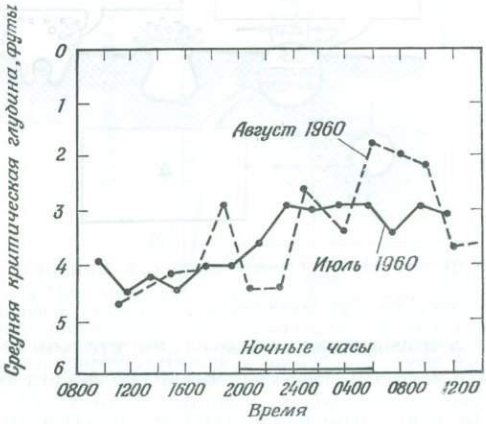
Ф и г. 11.16. Биогенная продукция аморфного кремнезема в Тихом океане.



Ф и г. 11.17. Содержание слюды континентального происхождения в поверхностном слое современных осадков Тихого океана.

1 — <0,2%; *2* — 0,2—0,4%; *3* — 0,4—0,6%; *4* — 0,8—1,6%; *5* — 1,6—3,2%; *6* — >3,2%.

ков газа, существовавших в столбе воды ранее. Наличие таких зародышевых пузырьков необходимо, поскольку в противном случае для их образования потребовались бы чрезвычайно высокие парциальные давления газов, возможные только при максимальном пересыщении ими воды, тогда как содержание газов в морской воде во много раз ниже. Непосредственные доказательства наличия таких микроскопических пузырьков отсутствуют, однако легкость, с которой в морской воде возникают пустоты, видимо, свидетельствует в пользу такого предположения [69]. Однако предположение о присутствии микропузырьков не дает ответа на вопрос об их происхождении.



Фиг. 11.18. Почасовые изменения критической глубины роста воздушных пузырьков в заливе Мишн-Бич, Калифорния [88].

Большинство мнений сводится к тому, что микропузырьки образуются путем сорбции газов на поверхности взвесей или при биологических процессах, например при фотосинтезе и дыхании морских организмов.

Принимая, что вклад CO_2 незначителен из-за повышенной растворимости в морской воде и что отношение содержания N_2 к растворимости при насыщении постоянно, Рамсей [88] дает следующее выражение для избыточной концентрации кислорода, C_{O_2}, необходимой для формирования воздушных пузырьков:

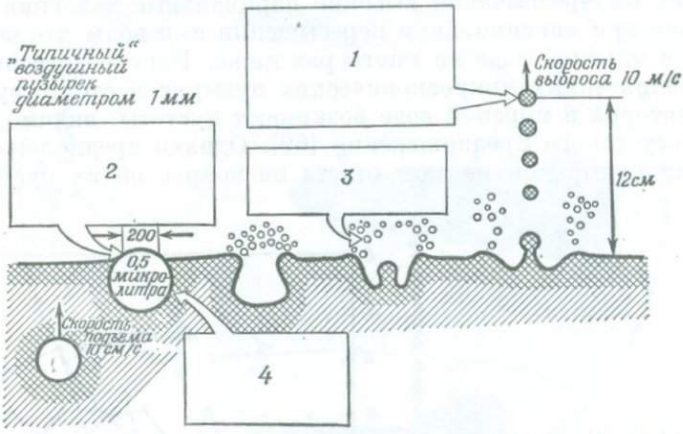
$$C_{O_2} = S_{O_2}(1{,}0062 + 0{,}14105d - 4{,}78P_{H_2O}), \qquad (11.8)$$

где S_{O_2} — величина насыщения O_2 из сухого воздуха нормального состава при данной температуре, d — глубина в футах и P_{H_2O} — парциальное давление водяного пара. Выражение (11.8) показывает, что для образования воздушного пузырька на глубине более 5 футов требуется исключительное пересыщение O_2 — более 150% при 20° С. Однако движение воды может, как в турбине, создавать локальное уменьшение давления и вызывать образование пузырьков даже на больших глубинах. Почасовые вариации средней критической глубины, на которой возможен рост пузырьков, вычисленные на основе измерений насыщения воды O_2, приведены на фиг. 11.18.

Образовавшийся воздушный пузырек поднимается к поверхности со все возрастающей скоростью, поскольку его объем увеличивается. Это происходит не только благодаря расширению газа при уменьшении гидростатического давления, но и благодаря более интенсивной диффузии газа в пузырек по мере увеличения площади его поверхности [114].

Хотя вопросу о происхождении и движении воздушных пузырьков в океане уделялось недостаточно внимания, явление разрыва пузырьков на поверхности океана исследовано довольно подробно, в частности Бланчардом [9] в связи с электризацией атмосферы. Когда пузырек лопается, это сопровождается целой серией явлений, следующих одно за другим с большой скоростью и схематично представленных на фиг. 11.19. На фигуре обобщены результаты экспериментов, полученные с помощью соответствую-

щего аппарата (фиг. 4.7), и данные скоростной фотосъемки. При разрыве пузырька с поверхности океана в атмосферу выбрасываются капли двух



Ф и г. 11.19. Схема процесса лопания воздушного пузырька [73].

1 — верхняя «реактивная» капля, диаметр 100 мк, объем 0,5 нанолитра, на поверхности $3 \cdot 10^{11}$ молекул воды, 200 положительных зарядов, 30 нанограммов соли, 0,5 эрг кинетической энергии; *2* — пленочная шапка, толщина 2 мк, или 4000 мономолекулярных слоев, радиус шапки 0,5 радиуса пузырька, площадь $3 \cdot 10^4$ мк^2, или $3 \cdot 10^{12}$ молекул воды на поверхности; *3* — пленочные капли, образуется 0—20 штук, 1 — 20 мк в диаметре, поднимаются над поверхностью на высоту до 1 км; *4* — поверхность, площадь 3 мм^2, $3 \cdot 10^{13}$ молекул воды, 2 эрга поверхностной энергии.

видов: мелкие, представляющие остатки поверхностной пленки пузырька, контактировавшей с атмосферой, и более крупные «реактивные», вылетающие со дна пузырька.

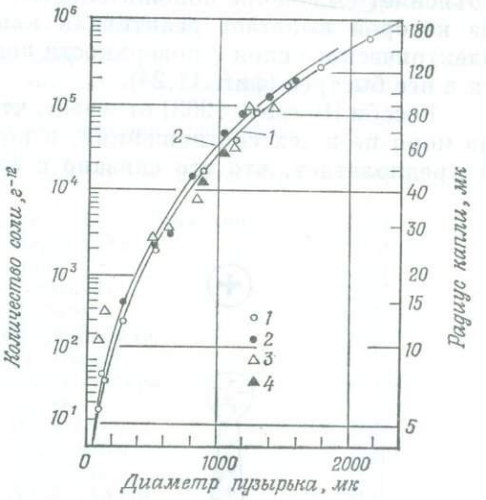
Реактивные капли, обладающие большой массой, вскоре падают обратно, в то время как значительно меньшие по размерам пленочные капли подхва-



Ф и г. 11.20. Высота подъема реактивной капли в зависимости от диаметра воздушного пузырька [9].

Кривая	Положение капли в выбросе	Температура воды, °С	Тип воды
А	Верхнее	4	Морская
Б	Верхнее	16	Морская
В	Верхнее	30	Морская
Г	Верхнее	22—26	Морская
Д	Верхнее	4	Морская
Е	Верхнее	21	Дистиллированная
Ж	Второе	22—26	Морская
З	Третье	22—26	Морская
И	Четвертое	22—26	Морская

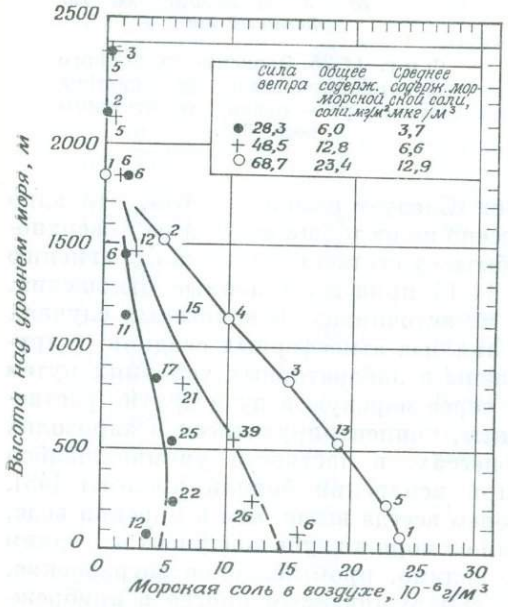
тываются ветром, являясь таким образом основным материалом, из которого формируются морские аэрозоли [75]. На фиг. 11.20 показана зависимость между высотой подъема реактивных капель и диаметром пузырьков. Для



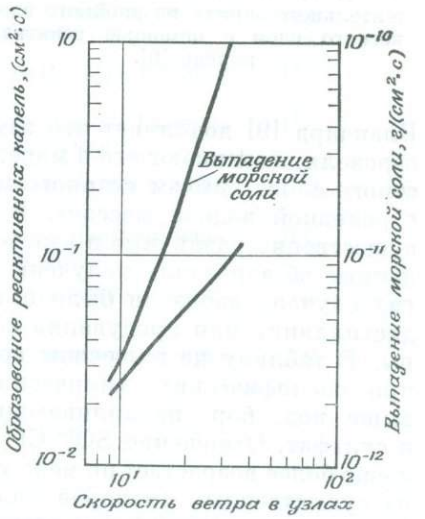
Ф и г. 11.21. Размер и содержание соли в каплях, выбрасываемых в воздух при лопании воздушных пузырьков на поверхности моря (Woodcock, 1962).

1 — верхняя капля; *2* — вторая капля; *3* — третья капля; *4* — четвертая капля.

пузырьков диаметром менее 2 мм высота подъема увеличивается с температурой, а для более крупных пузырьков уменьшается. Соленость в этом отношении роли не играет. На фиг. 11.21 представлена зависимость между размером пузырька, размером капли и соленостью. Общее количество солей,



Ф и г. 11.22. Содержание морской соли в воздухе в зависимости от высоты (Woodcock, 1962).



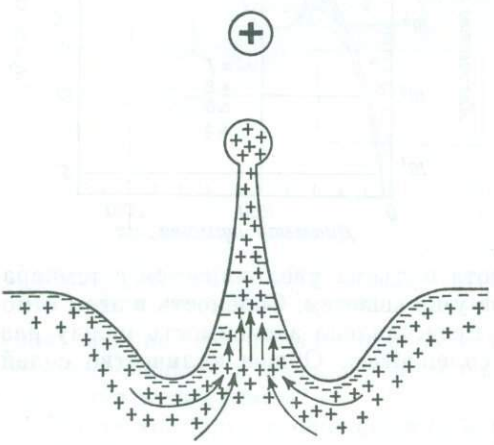
Ф и г. 11.23. Образование капель и выпадение морской соли [9].

поступающих в атмосферу в результате разрыва воздушных пузырьков, весьма значительно и составляет 10^{-12} г/см^2 в сутки, или 10^9—10^{10} метрических тонн в год [9, 31].

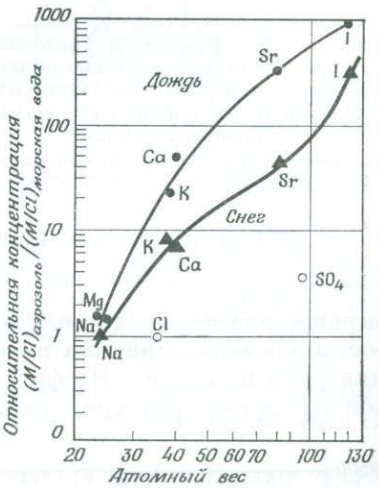
На фиг. 11.22 показана зависимость содержания морских солей в воздухе от высоты, на фиг. 11.23 — зависимость количества капель и выпадения морской соли от скорости ветра.

Помимо солей, при разрыве воздушных пузырьков в атмосферу переносится электрический заряд. Разделение зарядов в океане в июне — августе на 50° ю. ш. достигает максимума $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ ед. СГСЭ/(см^2·с). Бланчард [9] объясняет выделение положительных зарядов тем, что при подъеме колонны, из которой вылетает реактивная капля, положительные заряды двойного электрического слоя с поверхности воды (см. следующую главу) устремляются в нее быстрее (фиг. 11.24).

Россби [Rossby, 1963] отмечает, что химические компоненты «выделяются из моря не в тех соотношениях, в которых они находятся в морской воде», и предполагает, что это связано с особым химизмом поверхностного слоя.



Ф и г. 11.24. Механизм удаления положительного заряда из двойного электрического слоя с помощью реактивных капель [9].



Ф и г. 11.25. Зависимость ионного фракционирования в системе атмосфера — океан от атомного веса [66].

Бланчард [9] дополняет это замечание: «Следует помнить о том, что ядро аэрозоля, возникающего в море, принесено не из толщи воды, а из поверхностного слоя, химизм которого может быть существенно иным по сравнению с основной водной массой». В табл. 11.14 приведены ионные отношения, существенно различные в аэрозолях и их источниках. В некоторых случаях данные об аэрозолях получены путем анализа атмосферных осадков; в других случаях аэрозоли были приготовлены в лабораторных условиях путем дистилляции или продувания воздуха через морскую воду и другие растворы. В таблицу не включены компоненты, концентрирующиеся в аэрозолях при специфических химических процессах, в частности упоминавшийся выше иод, бор, накапливающийся при испарении борной кислоты [43], и сульфат. Отношение SO_4^{2-}/Cl^- над морем всегда выше, чем в морской воде, и еще более возрастает по мере удаления от моря в глубь континентов. Одним из существенных факторов является, видимо, промышленное загрязнение. В связи с высоким содержанием H_2S, обнаруживаемым иногда в прибрежных районах, было высказано предположение, что он выделяется из морских илов и анаэробных вод [59]. Значительная, но пока не ясная роль в процессе ионного фракционирования на поверхности океана может принадлежать органическому веществу, концентрирующемуся в поверхностных пленках. Однако эти трудности не помешали разработке теорий, касающихся, в частности, дифференцированной ионной абсорбции на поверхности, фракционной кристаллизации при дегидратации в атмосфере и т. д. Комбаяси [66] считает, что концентрация ионов коррелируется с их весом (фиг. 11.25),

Таблица 11.14

Ионное фракционирование на поверхности раздела
(*A* — аэрозоль, *O* — исходный раствор)

Отношение	Значение	Примечание	Литература
Na^+/K^+	27	Морская вода	—
Na^+/K^+	18	Дождь, юго-западное побережье Исландии	[32]
Na^+/K^+	16,5	Дождь, юго-западное побережье Норвегии	[32]
Na^+/K^+	6,3	Дождь, западное побережье Ирландии	[48]
Na^+/K^+	35,2	Дождь, побережье, Тель-Авив	[12]
Na^+/K^+	6,7	Дождь, Иерусалим	[12]
Na^+/K^+	10,4	Дождь, Лодд	[12]
Na^+/K^+	9,3	Дождь, Беершеба	[12]
Na^+/K^+	14,6	Дождь, Дуфира	[12]
Na^+/K^+	1,11	Снег, ледник Расман	[113]
Na^+/K^+	2,83	Снег, гора Эгмонт	[113]
Na^+/K^+	2,0	Снег, перевал Артура	[113]
Cl^-/Br^-	302	Морская вода	—
Cl^-/Br^-	52,9	Дождь, Иерусалим	[12]
Cl^-/Br^-	44,5	Дождь, Иерусалим	[12]
Cl^-/Br^-	287	Дождь, Тель-Авив	[12]
Cl^-/Br^-	121	Дождь, Хайфа-Хадар	[12]
Cl^-/Br^-	74,5	Дождь, Дафна	[12]
Cl^-/Br^-	26,1	Дождь, Эйн-Харод	[12]
Cl^-/Br^-	12,3	Дождь, Зде-Бокер	[12]
Cl^-/Br^-	48,4	Дождь, Никозия	[12]
Cl^-/Br^-	9,48	Дождь, Продронос	[12]
Cl^-/Br^-	86,3	Дождь, Гёттинген	[7]
Cl^-/Br^-	37,8	Снег, Болшево	[99]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl/Br^-)_O}$	$\frac{25}{304}$	Дистилляция морской воды	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{12,1}{304}$	Дистилляция морской воды без улавливания брызг	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{8,2}{114}$	Дистилляция воды озера Кинерет	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{4,6}{114}$	Дистилляция воды озера Кинерет без улавливания брызг	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{11,2}{44}$	Дистилляция воды Мертвого моря	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{11,1}{44}$	Дистилляция воды Мертвого моря без улавливания брызг	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{13}{310}$	Дистилляция дренажной воды, Иерусалим	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{172}{300}$	Продувание воздуха через морскую воду	[12]
	$\frac{151}{300}$	—	—
	$\frac{120}{300}$	—	—
$\frac{(Na^+/K^+)_A}{(Na^+/K^+)_O}$	$\frac{5,7}{27}$	Продувание воздуха через морскую воду	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{98}{364}$	Продувание воздуха через искусственную морскую воду	[12]
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{117}{400}$	Продувание воздуха через искусственную морскую воду с добавлением NaCl	[12]

Продолжение табл. 11.4

Отношение	Значение	Примечание	Литература
$\frac{(Cl^-/Br^-)_A}{(Cl^-/Br^-)_O}$	$\frac{101}{400}$	Продувание воздуха через искусственную морскую воду с добавлением NaCl	[12]
$\frac{(Na^+/K^+)_A}{(Na^+/K^+)_O}$	$\frac{7,2}{27}$	Продувание воздуха через искусственную морскую воду	[12]
$\frac{(Mg^{2+}/Pb^{2+})_A}{(Mg^{2+}/Pb^{2+})_O}$	$\frac{2,0}{116}$	Продувание воздуха через раствор нитрата	[12]
$\frac{(Na^+/Ca^{2+})_A}{(Na^+/Ca^{2+})_O}$	$\frac{5,4}{10}$	Продувание воздуха через хлоридный раствор	[12]
$\frac{(Na^+/Ca^{2+})_A}{(Na^+/Ca^{2+})_O}$	$\frac{0,54}{0,10}$	Продувание воздуха через хлоридный раствор	[12]
(Cl^-/Na^+)	1,80	В морской воде	—
(Cl^-/Na^+)	1,90—2,30	Дождь, Нидерланды	[68]
(Cl^-/Na^+)	1,17—1,69	Дождь, Шетландские острова	[82]
(Cl^-/Na^+)	1,71	Дождь, побережье Норвегии	[32]
(Cl^-/Na^+)	1,78	Дождь, побережье Исландии	[32]
(Cl^-/Na^+)	1,62	Дождь, Шетландские острова	[32]
(Cl^-/Na^-)	1,63	Дождь, побережье Нидерландов	[32]
(Cl^-/Na^+)	1,79	Дождь, Англия	[32]
(Cl^-/Na^+)	1,90	Дождь, Гавайи	[31]
(Cl^-/Na^+)	1,72	Дождь, Бермудские острова	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,71	Дождь, Ньюфаундленд	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,75	Дождь, полуостров Кейп-Код	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,54	Дождь, мыс Гаттерас	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,58	Дождь, Олимпийский полуостров	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,53	Дождь, Сан-Диего	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,51	Дождь, Майами	[60]
(Cl^-/Na^+)	1,61	Дождь, Бостон	[60]
(Cl^-/Na^+)	0,61	Дождь, центральная часть США, среднее	[60]
K^+/Na^+	0,036	В морской воде	[60]
K^+/Na^+	0,050	Дождь, Бермудские острова	[60]
K^+/Na^+	0,062	Дождь, Ньюфаундленд	[60]
K^+/Na^+	0,060	Дождь, полуостров Кейп-Код	[60]
K^+/Na^+	0,053	Дождь, мыс Гаттерас	[60]
K^+/Na^+	0,041	Дождь, Олимпийский полуостров	[60]
K^+/Na^+	0,097	Дождь, Сан-Диего	[60]
K^+/Na^+	0,062	Дождь, Майами	[60]
K^+/Na^+	0,183	Дождь, Бостон	[60]
K^+/Na^+	0,67	Дождь, центральная часть США, среднее	[60]
(Mg^2/Na^+)	0,12	В морской воде	[60]
(Mg^{2+}/Na^+)	0,14	Дождь, Исландия	[32]
(Mg^{2+}/Na^+)	0,13	Дождь, Шетландские острова	[32]
(Mg^{2+}/Na^+)	0,17	Дождь, Норвегия	[32]
(Mg^{2+}/Na^+)	0,17	Дождь, Нидерланды	[32]
(Mg^{2+}/Na^+)	0,16	Дождь, Ирландия	[48]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,038	В морской воде	—
(Ca^{2+}/Na^+)	0,40	Дождь, Бермудские острова	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,15	Дождь, Ньюфаундленд	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,089	Дождь, полуостров Кейп-Код	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,098	Дождь, мыс Гаттерас	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,051	Дождь, Олимпийский полуостров	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,38	Дождь, Сан-Диего	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,35	Дождь, Майами	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,41	Дождь, Бостон	[60]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,110	Дождь, Исландия	[32]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,050	Дождь, Шетландские острова	[32]
(Ca^{2+}/Na^+)	0,140	Дождь, Норвегия	[32]

Продолжение табл. 11.4

Отношение	Значение	Примечание	Литература
(Ca^{2+}/Na^{+})	0,085	Дождь, Нидерланды	[32]
(Ca^{2+}/Na^{+})	0,530	Дождь, Исландия	[48]
$\frac{(PO_4^{3-}/Na^{+})_A}{(PO_4^{3-}Na^{+})_O}$	до 700	Продувание воздуха	[73]
$\frac{(PO_4^{3-})_A}{(PO_4^{3-})_O}$	1,41	Продувание воздуха	[105]

и предлагает «термогравитационный» механизм разделения, согласно которому более тяжелые ионы дольше остаются в поверхностной пленке пузырьков (см. также [103]). Другие исследователи также принимают эту гипотезу в различных вариантах [12, 74]. Трудно, однако, понять, почему легкие ионы соскальзывают с поверхности пузырьков быстрее, чем тяжелые. Если учесть замечание Бланчарда о том, что выбрасываемая в атмосферу вода является не объемной, а поверхностной, и иметь в виду обсуждавшийся уже вопрос об изменениях структуры воды близ поверхности, показалось бы странным, если бы ионный состав аэрозолей был идентичен составу исходной морской воды. Несмотря на возможные усложняющие обстоятельства, в основе рассматриваемого явления лежит предпочтительное исключение, или, иначе говоря, селективная отрицательная абсорбция электролитов в более структурно упорядоченной зоне близ поверхности раздела. Можно также предполагать, что интенсивность выталкивания ионов и, следовательно, соотношение их концентраций в аэрозолях, в свою очередь, зависят от их способности к нарушению структуры воды у поверхности раздела. Таким образом, следует ожидать корреляции между ионным фракционированием на границе раздела и теми свойствами ионов, которые отражают их способность изменять структуру воды. В этой связи интересно отметить, что если отношение K^{+}/Na^{+} в морской воде, равное 0,036, умножить на величину 4,8/3,4 — экспериментально установленное [76] отношение радиусов гидратированных катионов близ поверхности (непосредственная мера фракционирования ионов [52]), то их произведение составит 0,051, а эта величина вполне соответствует величине 0,053, которая, по данным Юнга и Уэрби [60], равна среднему отношению K^{+}/Na^{+} в атмосферных осадках прибрежных зон. Является ли такое совпадение случайным, пока не ясно. Во всяком случае, в то время, когда пишутся эти строки, в наших лабораториях ведется систематическое изучение ионного фракционирования всего семейства хлоридов щелочных металлов.

Заканчивая эту главу, следует коснуться еще одной темы — концентрации органического вещества на воздушных пузырьках. Растворенные в морской воде органические вещества сорбируются на поверхности пузырьков в количествах, достаточных для образования коллоидных мицелл, а при лопании пузырьков — даже взвешенных органических частиц [4, 6, 77, 96, 105], которые могут явиться важным звеном пищевой цепи в океане.

Для этих частиц характерно повышенное содержание фосфора и при их образовании из пузырьков одновременно происходит извлечение фосфатов из морской воды [5, 73, 105]. Однако сорбция некоторых катионов, например Zn^{2+}, Mn^{2+} и Ca^{2+} на образовавшихся из пузырьков органических агрегатах, видимо, незначительна [100]. Сорбция Sr^{2+} также недостаточно велика, чтобы с ее помощью можно было объяснить установленный максимум отношения Sr^{2+}/Cl в столбе воды [72].

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физическая химия процессов, происходящих на границах гидросферы с литосферой и атмосферой, представляет собой обширную и важную часть морской химии.

Поверхностное натяжение и энергия, необходимая для удаления молекул воды из жидкой фазы, чрезвычайно высоки. Это свидетельствует об упрочнении структуры воды, т. е. межмолекулярных сил притяжения близ поверхности раздела. На поверхности раздела молекулы воды ориентированы таким образом, что атомы кислорода направлены в сторону, противоположную водной фазе.

Структура воды у поверхности раздела, по-видимому, отличается от структуры кластеров Фрэнка — Вина в жидкой воде. В настоящее время имеются данные в пользу того, что нарушения на границе раздела распространяются на сравнительно большую глубину.

Поверхность океана часто покрыта пленками органических веществ, однако, поскольку они эффективно разрушаются ветром и волнами, значение их для химии морской поверхности остается неясным.

Из разных видов энергии, переносимой через поверхность раздела воздух — морская вода, наиболее значительна солнечная энергия. Вода переносится через эту границу в процессе испарения и выпадения атмосферных осадков. Вследствие этих процессов переноса может происходить изотопное фракционирование D/H и O^{18}/O^{16}.

Скорость обмена газами через границу раздела воздух — морская вода определяется (в идеальных условиях) диффузией через пограничный слой жидкости. Скорость обмена в обоих направлениях в значительной мере зависит от наличия движения в системе и от таких параметров, как скорость ветра и состояние моря.

Состав аэрозолей над морем может значительно отличаться от состава исходной морской воды, видимо, благодаря процессам фракционирования ионов на границе раздела, сопровождающим разрыв мелких воздушных пузырьков на поверхности моря.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson E. R., Anderson L. J., Marciano J. J., A Review of Evaportaion Theory and Development of Instrumentation, U.S.N. Electronics Lab. Rept., № 159, 1950.
2. Arrhenius G., in Sears M., ed., Oceanography, A. Assoc. Advan. Sci., Publ., № 67, Washington, D. C., 1961.
3. Arrhenuis G., Sedimentary Record of Long Range Phenomena, in Hurley P. R., ed., Advances in Earth Science, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1966.
4. Barber R. T., Nature, **211**, 257, 1966.
5. Baylor E. R., Sutcliffe W. H., Hirschfeld, Deep-Sea Res., **9**, 120, 1962.
6. Baylor E. R., Sutcliffe W. H., Jr., Limnol. Oceanog., 8, 369, 1963.
7. Behne W., Geochim. Cosmochim. Acta, **3**, 208, 1953.
8. Bhandari R. C., Sisodia M. L., Indian J. Pure Appl. Phys., 2, 266, 1964.
9. Blanchard D. C., Progr. Oceanog., **1**, 73, 1963.
10. Blanchard D. C., Science, **146**, 396, 1964.
11. Blanchard D. C., Woodstock A. H., Tellus, 9, 145, 1957.
12. Bloch M. R., Kaplan D., KertesV., Schnerb J., Nature, **209**, 802, 1966.
13. Bolin B., Tellus, **12**, 274, 1960.
14. Bonatti E., Arrhenius G., Marine, Greology, в печати.
15. Broecker W. S., Walton A., Abstr. Intern. Oceanog. Congr., 1959, Am. Assoc. Advan. Sci., Washington D. C., 856, 1959.
16. Castaing R., Fredriksson K., Geochim. Cosmochim. Acta, **14**, 114, 1958.
17. Claussen W. F., Science, **156**, 1226, 1967.
18. Craig H., Tellus, **9**, 1, 1957.

19. Craig H., Gordon L. I., Proc. Symp Marine Geochim. Univ. Rhode Island, Publ., № 3, 277, 1965; see also Proc. Conf. Stable Isotopes in Oceanog. Studies, Tongiorgi E., ed., Spoleto, Italy, 1965.
20. Deacon E. L., Webb E. K., Small-Scale Interactions, Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **1**, Chap. 3, 1962.
21. Defant A., Physical Oceanography, Pergamon Press, New York, **1**, 1961.
22. Dietrich G., General Oceanography, Interscience, New York, 1963.
23. Dorsey N. E., Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Pub., 1940.
24. Downing A. L., Truesdale G. A., J. Appl. Chem., **5**, 570, 1955.
25. Drost-Hansen W., Ind. Eng. Chem., **57**, № 4, 18, 1965.
26. Duce R. A., Wasson J. T., Winchester J. W., Burns F., J. Geophys. Red., **68**, 3943, 1963.
27. Duce R. A., Winchester J. W., Van Nahl T. W., J. Geophys. Res., **70**, 1775, 1965.
28. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C., Bull. Geol. Soc. Am., **62**, 417, 1953.
29. Epstein S., Mayeda T., Geochim. Cosmochim. Acta, **4**, 213, 1953.
30. Eriksson J. C., Acta, Chem. Scand., **16**, 2199, 1962.
31. Eriksson E., Tellus, **9**, 509, 1957.
32. Erriksson E., Tellus, **12**, 63, 1960.
33. Ewing G., J. Marine Res. Sears Found. Marine Res., **9**, 161, 1950.
34. Ewing G., McAllister E. D., Science, **131**, 1374, 1960.
35. Fleming R. M., Revelle R., Physical Processes in the Ocean, Trask P. D., ed., Recent Marine Sediments, Am. Assoc. Petroleum Geologists, Tulsa, 48, 1939.
36. Fletcher N. H., Phil. Mag., **7**, 255, 1962.
37. Frenkel J., Kinetic Theory of Liquids, Dover, Pub., New York, Chap. 6, 1955.
38. Friedman I., Geochim. Cosmochim. Acta, **4**, 89, 1953.
39. Friedman I., Harris J., Schoen B., J. Geophys. Res., **66**, 1861, 1961.
40. Friedman I., Redfield A. C., Schoen B., Harris J., Rev. Geophys., **2**, 177, 1964.
41. Garrett W. D., The Organic Chemical Composition of the Ocean Surface, U. S. N. Res. Lab. Rept., № 6201, 1964.
42. Garrett W. D., The Organic Chemical Composition of the Ocean Surface, U. S. N. Res. Lab. Rept. № 6201, 1964.
43. Gast J. A., Thompson T. G., Tellus, **11**, 344, 1959.
44. Glass W. Heezen B. C., Tektites in Deep-Sea Sediments, Paper 052 presented at 48th Ann. Meeting, Am. Geophys. Union, Washington, D. C., 1967.
45. Goering J. J., Menzel D. W., Deep-Sea Res., **12**, 839, 1965.
46. Goldacre A. J., J. Animal Ecology, **18**, 36, 1949.
47. Good R. J., J. Phys. Chem., **61**, 810, 1957.
48. Gorham E., Irish Naturalists' J., **12**, 1, 1957.
49. Guastalla J., J. Chim. Phys., **44**, 306, 1947.
50. Henniker J. C., Rev. Mod. Phys., **21**, 322, 1949.
51. Horibe Y., Kobayakawa M., Geochim. Cosmochim. Acta, **20**, 273., 1960.
52. Horne R. A., J. Phys. Chem., **70**, 1335, 1966.
53. Horne R. A., Surv. Progr. Chem., **7**, 1, 1968.
54. Horne R. A., Day A. F., Young R. P., Yu N. T., Electrochem. Acta, **13**, 397, 1968.
55. Horne R. A., Surv. Progr. Chem., 1968.
56. Horne R. A., Johnson D. S., J. Phys. Chem., **71**, 1936, 1967.
57. Jarvis N. L., J. Colloid Sci., **17**, 512, 1962.
58. Jarvis N. L., Garrett W. D., Scheinman M. A., Timmons C. O., Limnol. Oceanog., **12**, 88, 1967.
59. Junge C. E., Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York, 1963.
60. Junge C. E., Werby R. T., J. Meteorol., **15**, 417, 1958.
61. Kanwisher J., Deep-Sea Res., **10**, 195, 1963.
62. Kavanau J. L., Water and Solute-Water Interactions, Holden Day, Inc., San Francisco, Calif., 1964.
63. Keeling C. D., J. Geophys. Res., **70**, 6099, 1965.
64. Kirshenbaum I., Physical Properties and Analysis of Heavy Water, McGraw-Hill Book Co., New York, 1951.
65. Koczy F. F., Intern. Sci. Technol., № 60, 52, 1966.
66. Komabayasi M., J. Meteorol. Soc. Jaoan, **40**, 25, 1962.
67. La Mer V. K., Healy T. W., Science, **148**, 36, 1965.
68. Leeflang K. W. M., Chem. Weekblad, **35**, 658, 1938.
69. Liebermann L., J. Apll., Phys., **28**, 205, 1957.
70. Lu W. C., John M. S., Ree T., Eyring H., J. Chem. Phys., **46**, 1075, 1967.
71. MacIntyre F., Ph. D. Thesis, M. I. T., 1965.
72. MacKenzie F. T., Science, **146**, 517, 1964.

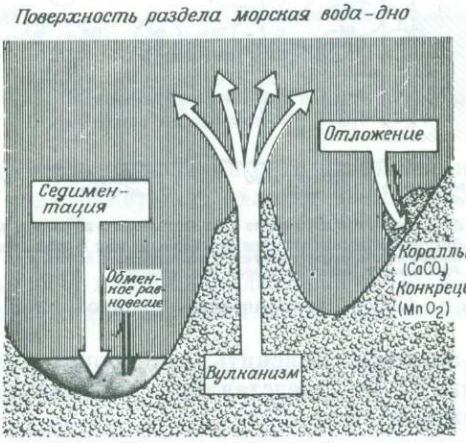
73. MacIntyre F., Ph. D. Thesis M. I. T., Cambridge, Mass., 1965.
74. Martin H., Lübke H. J., Z. Naturforsch., 19A, 115, 1964.
75. Mason B. J., Nature, 174, 470, 1954.
76. McConnell B. L., Williams K. C., Daniel J. L., Stanton J. H., Irby B. N., Drugger D. L., Maatman R. W., J. Phys. Chem., 68, 2941, 1964.
77. Menzel D. W., Deep-Sea Res., 13, 963, 1966.
78. Miyake Y., Hamada A., Oceanog. Congr., Helsinki Comm., K13, 1960.
79. Miyake Y., Tsunogai I., J. Geophys. Res., 68, 3989, 1963.
80. Moore D. J., Mason B. J., Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 80, 583, 1954.
81. O'Keefe J. A., ed., Tektites, Univ. Chicago Press, Chicago, 1963.
82. Oddie B. C. V., Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 89, 163, 1959.
83. Onsager L., Samaras N., J. Chem. Phys., 2, 528, 1934.
84. Park K., Hood D. W., Limnol. Oceanog., 8, 287, 1963.
85. Parsons T. R., Progr. Oceanog., 1, 203, 1964.
86. Pettersson H., Fredriksson K., Pacific Sci., 12, 71, 1958.
87. Pytkowicz R. M., Deep-Sea Res., 11, 381, 1964.
88. Ramsey W. L., Limnol. Oceanog., 7, 1, 1962.
89. Randles J. E. B., Discussions Faraday Soc., 24, 194, 1957.
90. Randles J. E. B., The Interface between Aqueous Electrolyte Solutions and the Gas Phase, in Delahey P., ed., Electrochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1963.
91. Redfield A. C., J. Mar. Res. Sears Found. Marine Res., 7, 347, 1948.
92. Redfield A. C., Friedman I., Proc. Symp. Marine Geochem., Univ. Rhode Island Pub., № 3, 149, 1965.
93. Revelle R., Suess H. E., Tellus, 9, 18, 1957.
94. Rex R. W., Goldberg E. D., Tellus, 10, 153, 1958.
95. Rex R. W., Goldberg E. D., Insolubles, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, 1, Chap. 5, 1962.
96. Riley G. A., Limnol. Oceanog., 8, 372, 1963.
97. Schrage R. W., A Theoretical Study of Interphase Mass Transfer, Columbia Univ. Press, New York, 1953.
98. Schufle J. A., Venugupalan M., J. Geophys. Res., 72, 3271, 1967.
99. Селиванов Л. С., Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 5, 132, 1939.
100. Siegel A., Burke B., Deep-Sea Res., 12, 789, 1965.
101. Skirrow G., The Dissolved Gases — Carbon Dioxide, in J. P. Riley, Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, 1, Chap. 7, 1965.
102. Slowinski E. J., Jr., Gates E. E., Waring C. E., J. Phys. Chem., 61, 808, 1957.
103. Sugawara K., Kawasaki N., Records Oceanog. Works Japan, Spec. Publ., № 2, 227, 1958.
104. Suguira Y., Ibert E. I., Hood D. W., J. Marine Res. Sears Found. Marine Res., 21, 11, 1963.
105. Sutcliffe W. H., Jr., Baylor E. R., Menzel D. M., Deep-Sea Res., 10, 232, 1963.
106. Sverdrup H. U., Evaporation from the Oceans, in Compendium of Meteorology, Am. Met. Soc., 1951.
107. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall., Englewood Cliffs, N. J., 1942.
108. Tyler J. E., Preisendorfer, Light, in Hill M. H., ed., The Sea, Interscience, New York, 1, 1962.
109. Urey H. C., J. Chem. Soc., 562, 1947.
110. Waite G. R., Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 28, 271, 1929.
111. Weston R. E., Jr., Geochim. Cosmochim. Acta, 8, 281, 1955.
112. Wicke E., Angew Chem., 5, 106, 1966.
113. Wilson A. T., Nature, 184, 99, 1959.
114. Wyman J., Scholander P. F., Edwards G. A., Irving L., J. Marine Res., 11, 47, 1952.

ГЛАВА 12

Поверхность раздела вода — морское дно

1. ВВЕДЕНИЕ

Вторая из двух обширных границ океанской системы, которая отделяет земную гидросферу от литосферы,— поверхность раздела между водным электролитным раствором и твердой фазой, т. е. главным образом дно океана. На фиг. 11.4 были показаны отдельные процессы переноса энергии и вещества через границу раздела воздух — морская вода. Аналогичным образом на фиг. 12.1 изображено несколько наиболее важных процессов переноса вещества, связанных с взаимодействием гидросферы и литосферы. В гл. 11 мы избегали затрагивать вопросы, касающиеся химии атмосферы нашей планеты, и ограничились рассмотрением только тех процессов, которые связаны с переносом вещества через границу раздела воздух — морская вода или с химическими изменениями на этой границе. В настоящей главе мы также не будем касаться бесконечных и чрезвычайно сложных проблем геохимии и ограничимся только теми процессами, которые имеют непосредственное отношение к взаимодействию морской воды со взвешенным или осевшим на дно твердым веществом. Мы не будем также рассматривать вопрос о переносе вещества через биологические полупроницаемые перегородки, несмотря на его решающее значение для жизненных процессов (ранее указывалось, что живое вещество в морской среде — гетерогенный компонент), поскольку это увело бы нас слишком далеко от основной темы.

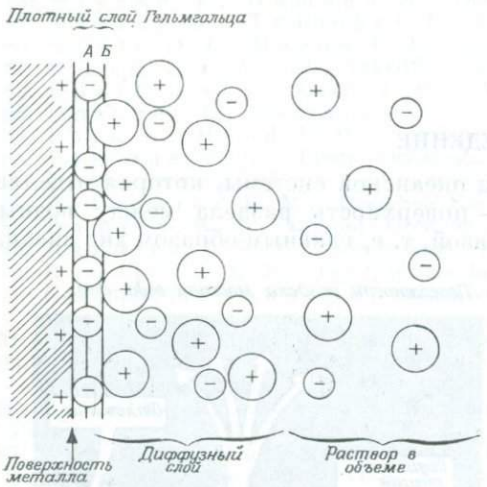


Фиг. 12.1. Некоторые главные процессы переноса вещества при взаимодействии гидросферы и литосферы.

2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДВОЙНОЙ СЛОЙ И СТРУКТУРА ВОДЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ

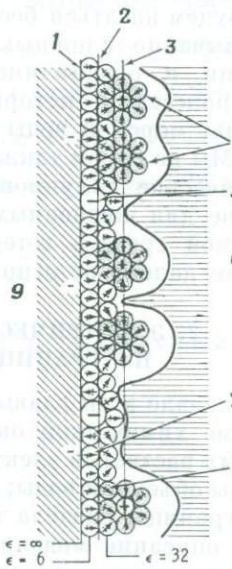
В начале этой главы мы вернемся в третий и последний раз к основной проблеме химической океанографии, а именно к структуре жидкой воды и водных растворов электролитов. В гл. 1 был дан обзор современных теорий природы объемной воды; в предыдущей главе, посвященной химическим свойствам границы раздела воздух — вода, была сделана попытка дать качественное описание модели структуры воды и растворов близ этой границы; теперь на основе последних данных о границе раздела твердой и жидкой фаз мы попытаемся детализировать картину структуры воды у поверхности раздела.

Как ни парадоксально, но ситуация у поверхности раствор — твердое тело, о которой мы имеем очень подробную информацию, очень сложна, особенно в том, что касается распределения ионов в водных растворах близ заряженной поверхности металла. Этот вопрос — основа электрохимии; он имеет огромное научное и прикладное значение. Ему посвящены обширные теоретические и экспериментальные исследования, в результате которых постепенно была разработана теория электрического двойного слоя [26, 27, 30]. Качественно это можно себе представить (фиг. 12.2) как два слоя противоположно заряженных ионов, расположенных в порядке, зависящем от заряда твердой поверхности. Однако, несмотря на затраченные усилия, природа электрического двойного слоя выяснена еще далеко не полностью. Например, до сего времени основное внимание уделялось пространственной конфигурации ионов, и мало кто пытался рассмотреть значительно более сложный вопрос о расположении самих молекул воды в двойном слое. Исключением является работа Бокриса, Девантана и Мюллера [13]; их попытка объяснить, что происходит с молекулами воды в двойном слое (фиг. 12.3), представляет, по-видимому, наиболее глубокое исследование в этой области.



Ф и г. 12.2. Электрический двойной слой [48].

Помимо изучения поверхностного натяжения и потенциала электрического двойного слоя, имеется третий ключ к расшифровке структуры воды

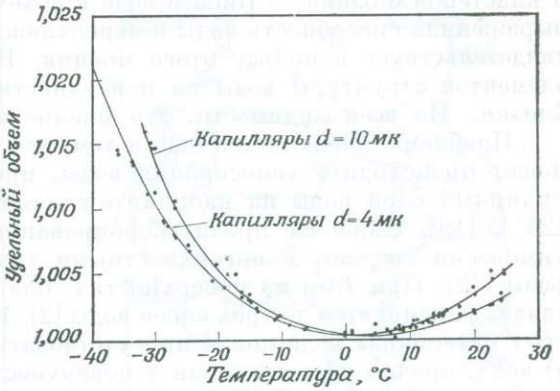


Ф и г. 12.3. Модель, показывающая положение и ориентацию молекул воды в электрическом двойном слое [13].

1 — М, поверхность металла, ϕ_M; *2* — поверхность слоя Гельмгольца, ϕ_1; *3* — поверхность диффузного слоя, ϕ_2; *4* — сольватированные катионы; *5* — специфически адсорбированные анионы; *6* — структура нормальной воды, $\varepsilon = 78$; *7* — первичная пленка воды, $\varepsilon = 6$; *8* — вторичная пленка воды, $\varepsilon = 32$; *9* — металл.

близ поверхностей раздела: исследование свойств жидкой воды и водных растворов в пористых материалах и тончайших капиллярах; эти свойства

оказались чрезвычайно примечательными. Много лет назад Биджл [12] отметил, что для смеси, состоящей из воды и тонких частиц древесного угля, температура, соответствующая максимальной плотности была ниже, чем для чистой воды. Это открытие интерпретировалось в рамках принятой в то время теории структуры жидкой воды: концентрации полимеров воды в приповерхностном слое и в основной массе воды различны. Еще раньше Дафф [33] отметил, что жидкости, циркулирующие в капиллярах, обладают аномально высокой вязкостью. Волкова [98], работая с глинами и силикатными гелями, обнаружила, что это явление особенно свойственно воде (обзор этой проблемы дается в работе Хенникера [46]) [1]. Однако наиболее неожиданным свойством жидкой воды в пористых материалах и тонких капиллярах оказалась ее исключительная способность к переохлаждению. Такая вода может быть охлаждена до —40° С, прежде чем она окончательно замерзнет. Это и другие связанные с ним явления послужили темой ряда исследований последних лет [22, 28, 29, 76]. В частности, Шуфле и Венугопалан [77] измерили удельный объем воды в тонких капиллярах и получили удивительные результаты, представленные на фиг. 12.4.



Фиг. 12.4. Температурная зависимость удельного объема воды в капиллярах [76].

Во время дискуссии, состоявшейся в Фарадеевском обществе в Ноттингеме в 1966 г., проф. Б. В. Дерягин описал свойства этой особой воды более подробно. Ее вязкость в 15 раз, а температурный коэффициент расширения в 1,5 раза больше, чем у «нормальной» воды; давление ее пара ниже и необычайно стабильно. Б. В. Дерягин, исследовавший поведение воды в стеклянных трубочках диаметром 0,03 мм, указывает, что изменение «нормальной» структуры воды должно распространяться на довольно значительное расстояние от поверхности. По данным ядерного магнитного резонанса [53], толщина слоя воды с характерной для поверхности раздела структурой достигает 700 Å. Дрост-Хансен [32] определил, что в капиллярах диаметром 3 мк около 25 % воды является «аномальной». По его данным, толщина граничного слоя воды колеблется в пределах 0,1—0,4 мк, зависит от способности пористого материала к ионному обмену (см. ниже) и медленно уменьшается по мере увеличения температуры.

Исследования ядерного магнитного резонанса показали также, что поверхностный слой воды, например, в силикатном геле, обладает квазикристаллической структурой [101], однако какова эта структура, остается неясным. Возможно, что структура граничного слоя воды зависит от состава твердой фазы; например, структура воды, связанной на каолините и монтмориллоните, различна; причем в первом случае молекулы воды связаны прочнее [88]. Вода и силикатные минералы имеют одинаковые параметры кристаллической решетки. Расстояние между атомами кислорода для льда составляет

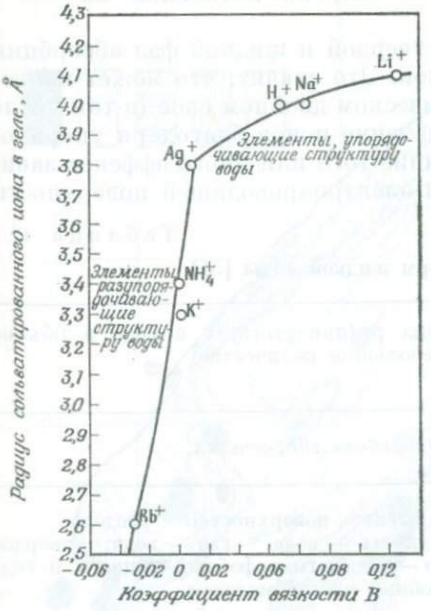
[1] При величине капилляров менее 0,1 мк вязкость воды в них, напротив, оказывается на порядок ниже, чем в воде в объеме. Этот феномен связывают с качественным изменением механизма ее течения в пространствах, размеры которых соизмеримы с толщиной граничных слоев полярных жидкостей. Подробнее см. Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, ДАН АН СССР, 182, № 6, 1300, 1968; Чуреев Н. В., Ершова И. Г., Колл. журн., 33, № 6, 913, 1971.— *Прим. ред.*

4,52 Å, а для некоторых силикатов 4,51 Å. Это привело Мейси [61] к предположению, что на поверхности твердой фазы вода образует структуру льда, распространение которой ограничивается тепловым движением и воздействием электролитов. Однако, как уже отмечалось в гл. 1, структуры льда-I_h и кластеров Фрэнка — Вина в воде в объеме нельзя отождествлять. Сильно выраженная способность воды к переохлаждению близ поверхностей раздела свидетельствует в пользу этого мнения. Вейс [96] указывал, что размеры элементов структуры воды на поверхности силикатов и в газовых фазах близки. По всей видимости, это мнение справедливо.

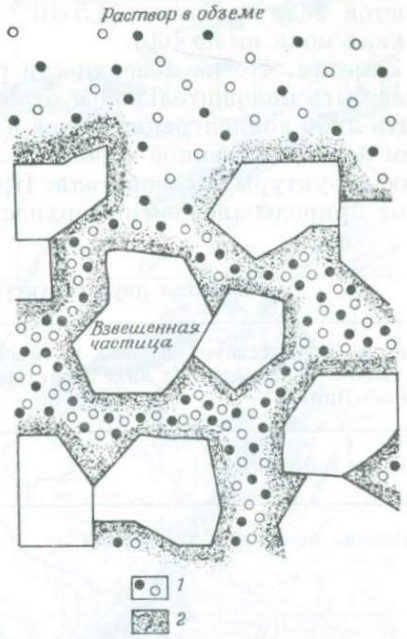
Проблема осложняется еще и тем, что на поверхности твердых веществ может происходить хемосорбция воды, причем весьма прочная: мономолекулярный слой воды на каолините удаляется лишь при температуре около 425° С [19]. Наиболее прочно сорбированные на силикатах молекулы воды химически связаны с поверхностными гидроксильными группами твердой фазы [42]. При этом на поверхностях, благодаря прочной хемосорбционной связи, фиксируется до трех слоев воды [2]. В заключение укажем, что в пористых материалах вода может присутствовать по меньшей мере в трех формах: а) вода, прочно удерживаемая у поверхности твердой фазы благодаря хемосорбционной связи; б) структурно-упорядоченная вода близ поверхности и в) «нормальная» вода на некотором расстоянии от поверхности.

Является ли структура воды близ поверхности раздела твердой и жидкой фаз такой же, как у поверхности раздела вода — газ? Вполне вероятно, что это так. В предыдущей главе мы видели, что структурно-упорядоченная вода граничного слоя стремится вытолкнуть растворенные вещества, которые нарушают ее структуру. Ведет ли себя вода близ поверхности твердой фазы таким же образом? Очевидно, да. Например, некоторые катионы селективно удаляются из силикагелей. Тайен [90] объяснял это удаление, или отрицательную абсорбцию, тем, что трудность проникновения катионов возрастает по мере уменьшения пор в геле. Однако Маатман [59] отвергает такое объяснение и связывает его явление с общим «геометрическим эффектом» на границе раздела твердой и жидкой фаз [60]. По нашему мнению, эта теория плохо объясняет ионную гидратацию и полностью игнорирует структуру воды. Более того, если удаление иона путем подобного механизма может происходить только непосредственно близ поверхности, это явление происходило бы лишь при чрезвычайно высоком отношении площади поверхности к объему системы, что, однако, противоречит наблюдениям (см. ниже). Тем не менее, несмотря на эти трудности, существует удивительная корреляция между радиусами гидратированных ионов в геле, рассчитанными согласно этой теории и рассматриваемыми как мера интенсивности удаления ионов, и коэффициентом вязкости B (гл. 3). При этом ионы делятся в основном на два класса — упрочняющие структуру и разрушающие ее (фиг. 12.5). Как следует из фиг. 12.5, чем выше значение коэффициента B для иона, тем интенсивнее он удаляется. При этом могут, однако, действовать и другие факторы, например избирательная способность ионов образовывать структуры с более высокими диэлектрическими свойствами (теория Онзагера — Самараса об удалении ионов с границы раздела газ — раствор, о чем упоминалось в предыдущей главе).

Эксперименты по электропроводности и элюированию при высоком давлении также свидетельствуют об удалении ионов из зоны близ поверхности раздела жидкой и твердой фаз [51]. Максимум на кривой зависимости между относительной электропроводностью и давлением для «морского осадка», состоящего из порошка глинозема крупностью 80 меш и пропитывающего его 0,10 M водного раствора KCl, оказывается на 10% меньше, чем для того же раствора KCl, но без твердых частиц, т. е. в последнем случае раствор ведет себя как более концентрированный. То, что более низкое по сравнению с чистым раствором KCl значение электропроводности отмечается при доста-



Ф и г. 12.5. Зависимость вытеснения ионов от коэффициента вязкости B [49].



Ф и г. 12.6. Модель взвешенных твердых частиц в водном растворе электролита [51].

1 — ионы электролита; *2* — зона наиболее структурно-упорядоченной воды.

точно высоких нагрузках около 2000 кг/см², само по себе весьма показательно. Отсюда можно сделать вывод, что структура воды близ граничных поверхностей более устойчива по отношению к давлению, чем структура кластеров Фрэнка — Вина и гидратационной атмосферы ионов. Это хорошо дополняет наблюдения Б. В. Дерягина (см. выше) о необычной температурной стабильности структуры воды в граничном слое, но не согласуется с данными о повышенном удельном объеме воды на границе раздела (фиг. 12.4). Если раствор пропустить через длинную колонку твердого гранулированного материала, то прошедшие через нее первые порции будут более концентрированными, чем исходный раствор, что также свидетельствует об удалении электролитов. На схеме, представляющей качественную сторону рассматриваемого явления, показано (фиг. 12.6), что электролит оттесняется от поверхностей твердой фазы, где структура воды более упорядочена, и благодаря этому концентрация ионов увеличивается в поровой воде на некотором расстоянии от поверхностей раздела.

Помимо вязкости, исследовались также процессы переноса ионов в растворах, пропитывающих пористые материалы. Благодаря компенсационному эффекту ионной гидратации, предельная эквивалентная проводимость ионов в свободном растворе удивительно независима от заряда: 26,5; 31,2 и 34,4 см²/(ом·экв), соответственно для Na^+, Ca^{2+} и La^{3+}. Однако в ионообменной смоле — пористой среде с фиксированными положениями распределенных в ней электрических зарядов — эта зависимость весьма сильна и соответствующие значения составляют 2,82; 0,99 и 0,22 см²/(ом·экв) [36]. Энергии активации Аррениуса для электропроводности выше на мембранах, чем в свободном растворе [36]. E_a для протонной проводимости в тонких капиллярах также выше [99], поскольку этот процесс зависит от вращения молекул воды. Аналогичным образом, как и следовало ожидать, коэффициент самодиффузии воды в цеолитах ($1{,}34—1{,}88 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 30° С) ниже, чем

в чистой воде в объеме ($2{,}5 \cdot 10^{-5}$ см^2/с), а энергия активации на 0,6—1,9 ккал/моль выше [66].

Заметим, что на поверхности раздела твердой и жидкой фаз абсорбция может быть положительной и отрицательной. Это значит, что может происходить либо концентрация ионов в электрическом двойном слое (в том числе путем непосредственной сорбции), либо удаление ионов благодаря упорядочению структуры растворителя. Преобладание того или иного эффекта зависит от природы твердой поверхности. Для электропроводящей поверхности

Таблица 12.1

Свойства двух структурных форм жидкой воды [51]

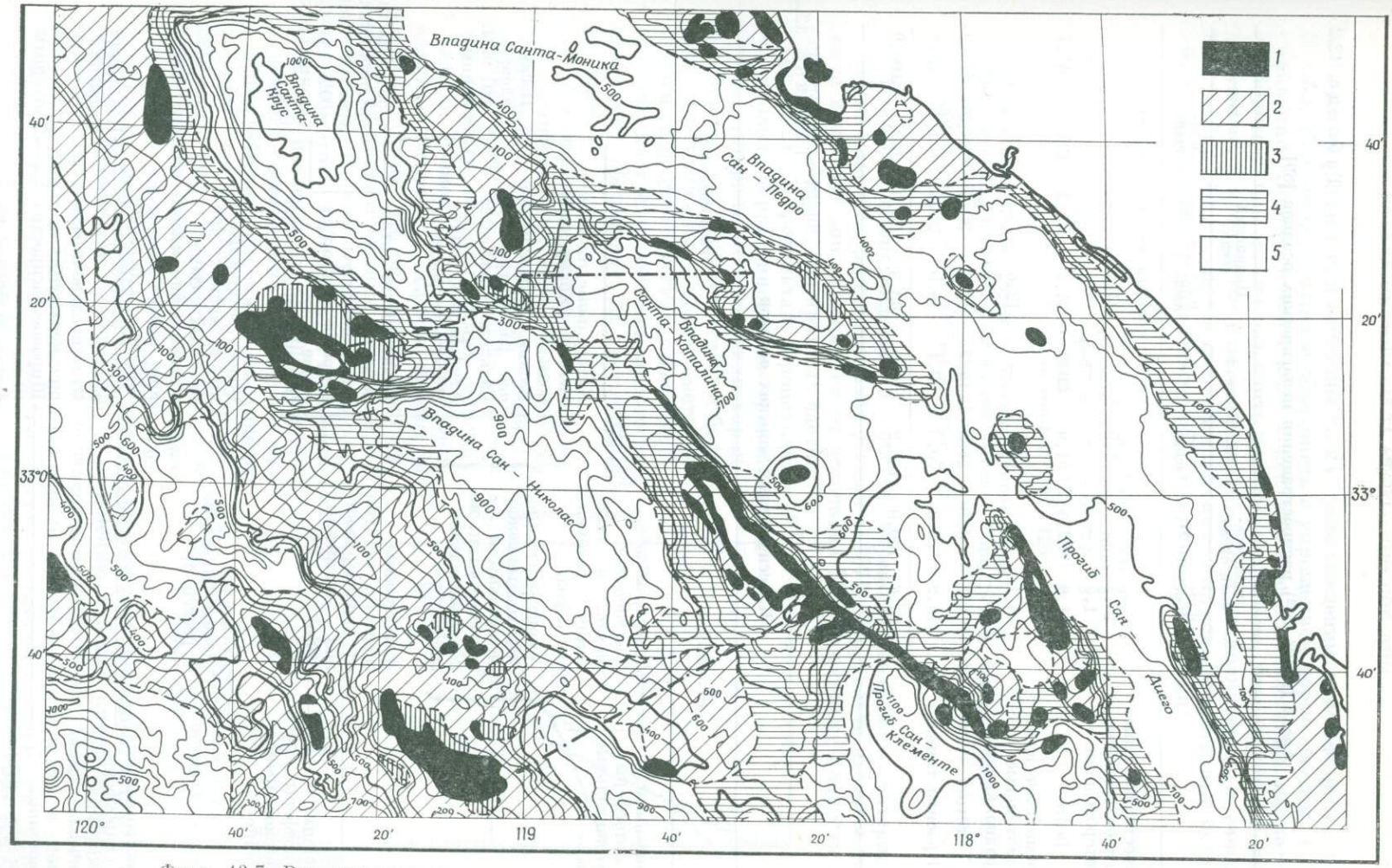
Форма α (присутствует в воде в объеме в большом количестве в виде кластеров Фрэнка—Вина)	Форма β (присутствует в воде в объеме в небольшом количестве)
Кулоновая гидратация	*Гидрофобная гидратация*
Окружение ионов и точек заряда	Покрытие поверхностей раздела (жидкость — вода, газ — вода, твердое тело — вода), гидрофобных веществ и гидрофобных частей молекул
Структура неизвестна, возможно, беспорядочная. Видимо, не такая, как у льда-I	Структура неизвестна, возможно, типа клатратов Полинга. Видимо, не такая, как у льда-I
Относительно температурно-устойчива. Постепенно разрушается при увеличении температуры от 0 до 100° С. Дает максимум плотности при 4° С	Отличается большой теплостойкостью. Обусловливает аномалии в свойствах воды при температуре около 40° С
Полностью разрушается при давлении 1000 кг/см^2	Существует при давлении даже 5000 кг/см^2

с большим зарядом, например, металлического электрода, наибольшее значение имеет электрический двойной слой, а для неэлектропроводящего материала с небольшим зарядом — выталкивание ионов.

В заключение наших рассуждений о структуре водного электролитного раствора (каким является морская вода) близ поверхностей раздела и в объеме можно сказать, что, помимо неассоциированной мономерной воды, имеются *по меньшей мере* еще две структурные формы воды (назовем их α и β) со свойствами, перечисленными в табл. 12.1. Однако необходимо иметь в виду, что эти выводы носят предварительный характер, что данные табл. 12.1 следует рассматривать как первую, в значительной мере умозрительную попытку такого рода и что вопрос о структуре жидкой воды останется на ближайшее будущее самой фундаментальной и сложной проблемой химической океанографии и молекулярной биологии.

3. ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА СОВРЕМЕННЫХ МОРСКИХ ОСАДКОВ

Консолидированная поверхность морского дна лишь в редких случаях сложена скальными породами (фиг. 12.7). Почти все дно океана покрыто медленно накапливающимся осадочным материалом. Одни только пелагические осадки (см. классификацию ниже) занимают $2{,}68 \cdot 10^8$ км^2 поверхности Земли, или 74% площади морского дна (табл. 12.2). Современные, в геологическом понимании, морские осадки классифицируются несколькими способами. Их можно, например, сгруппировать по признаку химического состава — карбонатные ($CaCO_3$ — $MgCO_3$), кремнистые (SiO_2) и т. д.; более рацио-



Ф и г. 12.7. Распределение выходов скальных пород и осадков у южного побережья Калифорнии [72].
Интервал между изолиниями — 100 фатомов. *1* — скальные породы; *2* — песок; *3* — известковые осадки; *4* — ил с песком; *5* — ил.

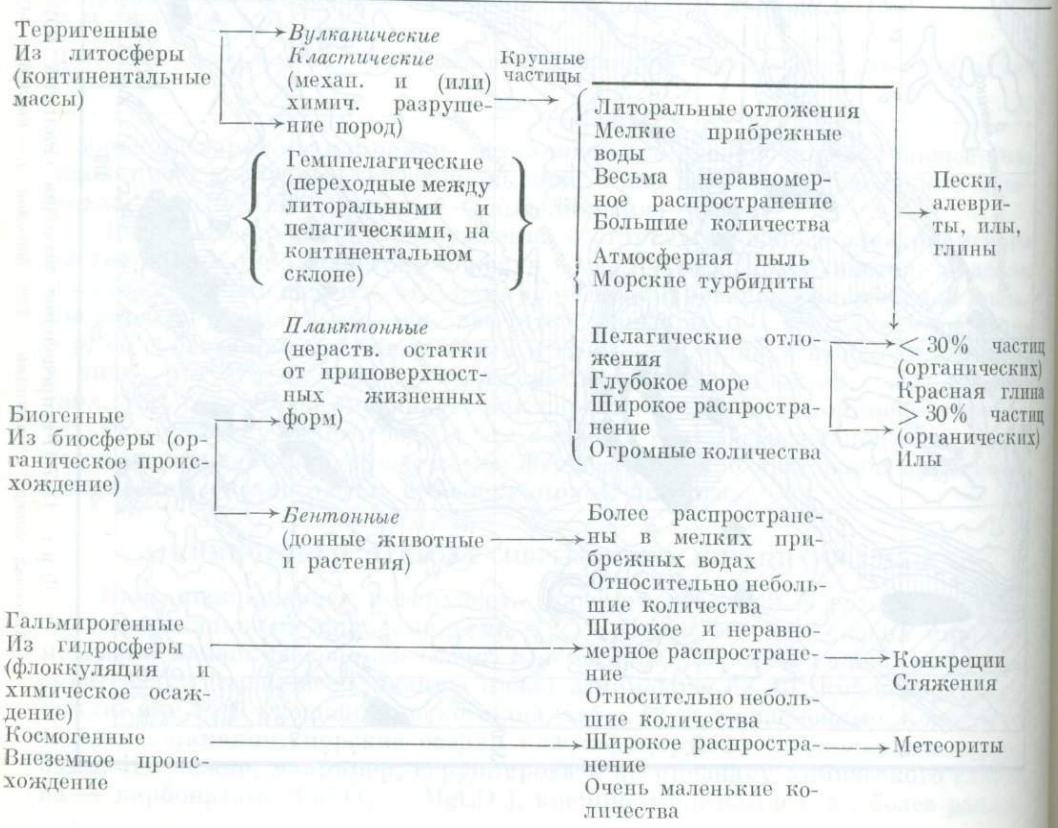
Таблица 12.2

Ареал (в 10^6 км^2) распространения пелагических осадков [89]

	Атлантический океан		Тихий океан		Индийский океан		Всего	
	площадь	%	площадь	%	площадь	%	площадь	%
Известковые илы:								
глобигериновые	40,1	—	51,9	—	34,4	—	—	—
птероподовые	1,5	—	—	—	—	—	—	—
Всего	41,6	67,5	51,9	36,2	34,4	54,3	127,9	47,7
Кремнистые илы:								
диатомовые	4,1	—	14,4	—	12,6	—	—	—
радиоляриевые	—	—	6,6	—	0,3	—	—	—
Всего	4,1	6,7	21,0	14,7	12,9	20,4	38,0	14,2
Красная глина	15,9	25,3	70,3	49,1	16,0	25,3	102,2	38,1
	61,6	100,0	143,2	100,0	63,3	100,0	268,1	100,0

Таблица 12.3

Классификация морских осадков



нальные подразделения основаны на их происхождении или распределении. В табл. 12.3 автор попытался объединить в упрощенной форме обе эти классификации. Иногда применяются более дробные подразделения: например, карбонатные илы можно разделить на глобигериновые, птероподовые и кокколитовые, а кремнистые илы — на диатомовые и радиоляриевые, в зависимости от преобладающих в них органических остатков. Терригенные осадки можно классифицировать по признаку крупности частиц:

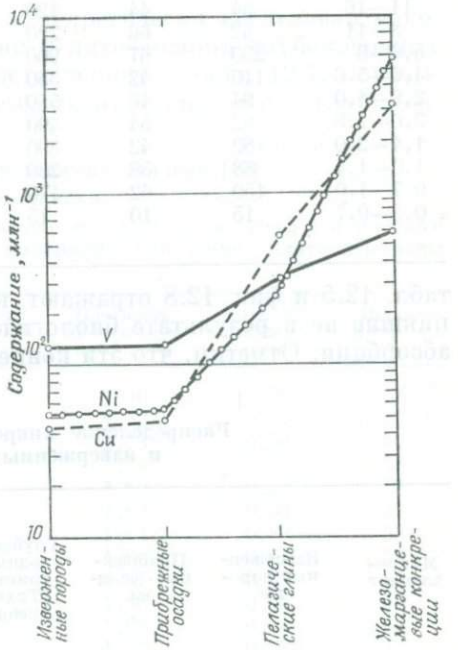
Песок (80% частиц крупнее 62 мг):

очень грубый	1000—2000	мк
грубый	500—1000	»
средний	250—500	»
тонкий	125—250	»
очень тонкий	62—125	»

Алевритовый песок: 50—80% частиц крупнее 62 мк
Песчанистый алеврит $>50\%$ частиц крупнее 5 мк, $>20\%$ частиц крупнее 62 мк
Алевритовый ил: $>50\%$ частиц крупнее 5 мк, $>20\%$ частиц крупнее 62 мк
Глинистый ил: $>50\%$ частиц крупнее 5 мк

Вопрос о происхождении и способе переноса осадочного материала в океане подробно рассматривался Кюненом [57]. Чем мельче частицы, тем легче и дальше они переносятся от источника [86], поскольку скорость их осаждения меньше, чем крупных частиц (табл. 8.2). В результате происходит сортировка терригенного материала, причем литоральные отложения характеризуются грубозернистостью и большей изменчивостью гранулометрического и химического составов (фиг. 12.7), что отражает сложную минералого-химическую обстановку их источников на суше.

Потенциально активной частью пород океанского дна является только их поверхность. Таким образом, химия поверхности раздела морская вода — дно это главным образом химия морских осадков. Размер частиц, степень уплотнения и влажность осадков важны не только потому, что они определяют физические характеристики материала, но и потому, что они играют важную роль в химии этого материала. Рассеянные элементы извлекаются из морской воды в процессе соосаждения и особенно абсорбции [54]; чем мельче абсорбирующие частицы, чем больше их удельная поверхность, тем активнее абсорбция, тем выше концентрация абсорбированных рассеянных элементов (табл. 12.4). Следовательно, можно ожидать, что тонкозернистые глубоководные осадки обогащены рассеянными элементами по сравнению с более крупнозернистым прибрежным материалом, что и подтверждается фактами (табл. 12.5 и фиг. 12.8). Морские животные, как мы видели, способны накапливать в своем организме относительно большое количество рассеянных элементов. Однако, поскольку эти элементы концентрируются в основном в мягких тканях (табл. 9.18), можно предположить, что в процессе растворения и разложения



Фиг. 12.8. Содержание некоторых рассеянных элементов в породах, осадках и конкрециях [23].

организмов рассеянные элементы возвращаются в морскую воду задолго до того, как скелетные остатки опустятся на дно. Следовательно, данные

Таблица 12.4

Зависимость концентрации микроэлементов от размера частиц в известковом иле [91]

Размер частиц, мк	Миллионные доли (млн$^{-1}$)						
	Pb	Sn	Ni	Mn	Cu	Sr	$CaCO_3$, %
700—1000	15	9	13	320	54	1400	~ 100
500—700	15	7	15	400	47	1200	~ 100
250—500	15	4	15	290	23	1400	~ 100
180—250	9	10	10	210	28	1200	~ 100
140—180	15	20	15	190	28	1700	~ 100
125—140	18	10	15	130	27	1300	~ 100
100—125	27	< 4	13	64	17	1400	~ 100
89—100	18	< 4	5	50	13	1300	~ 100
63—89	18	9	8	96	31	1400	~ 100
45—63	12	7	13	170	70	1300	~ 100
32—45	33	28	40	170	310	1400	~ 100
22—32	40	27	72	270	130	1200	97,3
16—22	70	44	105	600	410	1400	96,1
11—16	54	44	120	1000	330	1600	94,2
8—11	42	66	220	> 1000	730	2280	91,8
5,6—8	230	67	900	> 1000	1650	2700	90,3
4,0—5,6	110	42	550	> 1000	1650	2940	86,0
2,8—4,0	94	46	510	> 1000	1650	> 3000	86,9
2,0—2,8	82	54	490	> 1000	1100	2820	88,2
1,4—2,0	82	42	390	> 1000	1300	1950	87,9
1,0—1,4	88	58	230	> 1000	620	2150	88,5
0,7—1,0	150	62	170	> 1000	1300	2100	88,0
0,5—0,7	15	10	15	210	43	1500	91,1

табл. 12.5 и фиг. 12.8 отражают концентрации рассеянных элементов, возникшие не в результате биологической деятельности, а скорее в результате абсорбции. Отметим, что эти концентрации особенно высоки в марганцевых

Таблица 12.5

Распределение микроэлементов в морской среде и изверженных породах (млн$^{-1}$) [23]

Микроэлемент	Изверженные породы	Прибрежные осадки	Глубоководные глины (Тихий океан)	Железо-марганцевые конкреции	Отношение прибрежные осадки/изверженные породы	Отношение глубоководные глины/прибрежные осадки	Отношение железо-марганцевые конкреции/глубоководные глины
Cr	65	100	77	< 10	1,5	0,77	< 0,13
V	127	130	330	590	1,0	2,5	1,8
Cu	42	48	570	3300	1,1	11,9	5,8
Pb	13	20	162	1500	1,5	8,1	9,2
Ni	50	55	293	5700	1,1	5,3	19,4
Co	19	13	116	3400	0,69	8,9	29,2
Sn	2	21	20	300	10,5	0,95	15,0
Ba	530	750	2237	3100	1,4	3,0	1,4
Sr	335	< 250	587	1000	0,75	2,3	1,7
Zr	152	160	145	340	1,0	0,91	2,3
Ga	17	19	20	17	1,1	1,1	0,85

конкрециях (см. ниже), образовавшихся путем медленной абсорбционной аккумуляции.

Влажность свежеотложенных осадков обратно пропорциональна крупности частиц (табл. 12.6). Однако химические процессы и давление накапливающегося нового осадочного материала приводят к сжатию и уплотнению осадка, в связи с чем его влажность уменьшается по мере углубления. Например, влажность тонкозернистых осадков (1,7—2,7 мк) уменьшается от 81% в поверхностном слое до 75% на глубине 2 м, а более крупнозернистых (16—20 мк) — от 65 до 56%.

Таблица 12.6

Влажность свежеотложенных осадков [89]

Крупность частиц, мк	Содержание воды, об.%
250—500	45,0
125—250	45,4
64—125	46,9
16—64	51,6
4—16	66,2
1—4	85,8
<1	98,2

Гамильтон [43, 44] экспериментально и теоретически исследовал некоторые стороны гравитационного уплотнения и литификации глубоководных осадков. Полученные им результаты, представленные в табл. 12.7, показывают, как уменьшаются пористость и коэффициент пористости с глубиной.

Таблица 12.7А

Вычисленная степень уплотнения морских осадков [43]

Уплотнение глин и сланцев

Предполагается: 300 м глин перекрывают сланец со 100%-ным гидростатическим противодавлением. Свойства: плотность твердого материала 2,31 г/см³; плотность воды 1,05 г/см³; начальная пористость 72%.

Глубина в осадке, м	Прирост давления, кг/см²	Суммарное давление, кг/см²	Коэффициент пористости, e	Плотность при насыщении, г/см³	Вес в воде, г/см³	Пористость, n, %
0	0	0	2,58	1,40	0,35	72
10	0,35	0,35	1,73	1,52	0,47	63
20	0,48	0,83	1,48	1,55	0,50	60
30	0,51	1,34	1,35	1,58	0,53	58
40	0,54	1,88	1,25	1,60	0,55	56
50	0,56	2,44	1,18	1,63	0,58	54
60	0,59	3,03	1,13	1,64	0,59	53
70	0,60	3,63	1,08	1,66	0,61	52
80	0,62	4,25	1,05	1,67	0,62	51
90	0,63	4,88	1,02	1,68	0,63	50
100	0,63	5,51	0,98	1,69	0,64	49
150	3,3	8,8	0,87	1,72	0,67	47
200	3,5	12,3	0,80	1,76	0,71	44
250	3,6	15,9	0,75	1,77	0,72	43
300	3,7	19,6	0,70	1,80	0,75	41
400	7,7	27,2	0,58	1,85	0,80	37
500	8,1	35,3	0,54	1,87	0,82	35
600	8,3	43,6	0,50	1,90	0,85	33
700	8,6	52,2	0,47	1,91	0,86	32
800	8,7	60,9	0,43	1,93	0,88	30
900	8,9	69,8	0,40	1,95	0,90	29
1000	9,1	78,9	0,37	1,97	0,92	27
1500	48,4	127,3	0,25	2,06	1,01	20
2000	52,8	180,1	0,15	2,15	1,10	13

Таблица 12.7Б

Уплотнение глобигеринового ила

Предполагается: прогрессирующее уменьшение пористости под давлением без литификации, что, возможно, представляет собой редкий случай. Свойства: плотность твердого материала 2,69 г/см³; плотность воды 1,05 г/см³; начальная пористость 66%.

Глубина в осадке, м	Прирост давления, кг/см²	Суммарное давление, кг/см²	Коэффициент пористости, e	Плотность при насыщении, г/см³	Вес в воде, г/см³	Пористость, n, %
0	0	0	1,90	1,62	0,57	66
10	0,57	0,57	1,88	1,62	0,57	65
20	0,57	1,14	1,85	1,63	0,58	65
30	0,58	1,72	1,82	1,63	0,58	65
40	0,58	2,30	1,80	1,64	0,59	64
50	0,59	2,89	1,78	1,64	0,59	64
100	3,00	5,89	1,68	1,66	0,61	63
200	6,2	12,1	1,56	1,69	0,64	61
300	6,5	18,6	1,49	1,71	0,66	60
400	6,7	25,3	1,44	1,72	0,67	59
500	6,8	32,1	1,40	1,73	0,68	58
600	6,9	39,0	1,36	1,74	0,69	58
700	7,0	46,0	1,32	1,76	0,71	57
800	7,2	53,2	1,27	1,77	0,72	56
900	7,3	60,5	1,23	1,79	0,74	55
1000	7,4	67,9	1,18	1,80	0,75	54
1500	39,0	106,9	1,01	1,87	0,82	50
2000	42,5	149,4	0,88	1,92	0,87	47

Поверхностным свойствам и поровой структуре морских осадков посвящено несколько работ [58, 86, 95]; результаты Уэйлера и Миллса [95] приведены в табл. 12.8. Эти авторы обнаружили, что химически активная поверхность осадков сокращается в результате закупоривания пор органическим материалом и что величина поверхностной сорбции зависит от количества содержащегося в осадках органического вещества. Это вновь напоминает о вездесущности биогенного органического вещества в океане, где неорганические химические процессы неотделимы от биохимических, будь то у границы раздела фаз на дне или в осадке. Ранее мы видели, что абсорбированные органические пленки могут замедлить скорость растворения $CaCO_3$ и кремнистого материала в морской воде (гл. 7 и 8). В последнем разделе мы кратко рассмотрим вопрос об очень тесной и сложной связи между разложением и коррозией в море.

Как показано в табл. 12.2, пелагические осадки преобладают на обширных площадях дна океана. Теперь мы обратимся к вопросу об их химическом составе. Средний состав пелагических осадков приведен в табл. 12.9, в которой обобщены данные более подробной таблицы из обзорной работы Честера [23]. Детальные анализы пелагических осадков восточной части Тихого океана опубликованы Голдбергом и Аррениусом [39]. Следует подчеркнуть, что приводимые Честером значения являются усредненными. При анализе исходных данных обнаруживаются значительные изменения содержаний как макро-, так и микроэлементов, например, SiO_2 от 5,3 до 63,9%, Sr—120—1110 млн$^{-1}$. Ряд значительных изменений состава зависит от типа пелагических осадков (табл. 12.10); другие различия состава наблюдаются в пробах одного определенного типа осадка или связаны с глубиной осадка в данном пункте. Ниже приводятся две таблицы (12.11 и 12.12), заимствованные из работы Свердрупа и др. [89]. Эти таблицы, хотя и основаны на устаревших данных, поучительны в том отношении, что они дают

Таблица 12.8

Поверхностные свойства и поровая структура морских осадков [95]

№ пробы	Тип осадка	Предварительная обработка пробы	Содержание карбонатов	Плотность *in situ*	Общая плотность	Истинная плотность	Вычисленная геометрическая удельная поверхность	Истинная удельная поверхность	Средний диаметр частиц	Общий объем пор	Средний радиус пор
			%	г/см³	г/см³	г/см³	м²/г	м²/г	Å	см³/г	Å
1	Красная глина	Нет		1,42	0,92	2,57		28,2	830		
		Отмывка дистиллированной водой						28,5			
		Очистка H_2O_2	33,9			2,56	0,68	32,4	720		
2	Красная глина	Нет	27,2		0,66	2,64	0,79	86,7	270		
3	Красная глина	Нет						54,7	86,7		
		Очистка H_2O_2	5,4		1,00	2,51		69,2	350		
4	Глобигериновый ил	Нет		1,42	1,48	3,08	< 0,01	4,19	4700	0,017	81
		Очистка H_2O_2	94,2		0,91	2,28		6,14	4300	0,022	72
5	Глобигериновый ил	Нет	46,9		0,75	2,65		13,0	1700		
6	Фораминиферовый ил	Нет	78,9		0,70	2,26	0,94	28,5	930	0,154	108
7	Фораминиферовый ил	Нет	47,7		0,96	2,07	0,60	10,0	2900		
8	Птероподовый ил	Нет			0,64	2,94	< 0,01	2,81	7200		
		Очистка H_2O_2	95,6			2,59		4,77	4900	0,046	193
9	Птероподовый ил	Нет	96,5		0,79	2,43		5,60	4400		
10	Радиоляриевый ил	Нет			0,66	2,62		71,6	320	0,363	101
		Отмывка дистилл. водой						96,0	260		
		Очистка H_2O_2	7,0		0,68	2,42		99,2	250	0,358	72
		Очистка HCl						149,0	170	0,767	103
11	Радиоляриевый ил	Нет			0,32	1,95		12,8	2400		
		Отмывка дистилл. водой	3,7					24,9	1200		
12	Диатомовый ил	Нет			0,41	1,96		17,9	1700	0,168	188
		Очистка H_2O_2	15,8		0,41	2,05		23,9	1200	0,116	97
13	Диатомовый ил	Нет	31,7		0,42	1,95		31,7			
14	Шельфовый (терригенный) осадок	Нет		1,33	0,91	2,52		12,4 (110°, 150° С)	1900		
		Нет, но высушен на воздухе						14,6 (215° С)	1600	0,136	186
								10,9 (−14+32 меш)		0,106	195
						2,36		11,7 (−60 меш)	2300	0,106	181
		Отмывка дистилл. водой						16,6			
		Очистка H_2O_2	2,9		1,12	2,55		17,9 (110°, 115° С)	1300		
								16,7 (210° С)	1400	0,123	147

Таблица 12.9

Химический состав педагических осадков [23]

А. Среднее по океану для главных элементов, вес.% окислов

SiO_2	44	CaO	0,6
Al_2O_3	12	MgO	2,3
Fe_2O_3	6,5	Na_2O	1,8
TiO_2	0,7	H_2O	2,4
MnO_2	0,9	P_2O_5	0.3

Б. Среднее по океану для микроэлементов, млн$^{-1}$

Ba	2852	Ni	236
B	3	Pb	109
Co	3	Sn	11
Cr	69	Sr	755
Cu	345	V	193
Ga	18	Zr	180
Ge	1,6		

Таблица 12.10

Химический состав основных типов педагических осадков (вес.% окислов) [92]

	Красная глина	Известковый ил	Кремнистый ил
SiO_2	53,93	24,23	67,36
TiO_2	0,96	0,25	0,59
Al_2O_3	17,46	6,60	11,33
Fe_2O_3	8,53	2,43	3,40
FeO	0,45	0,64	1,42
MnO	0,78	0,31	0,19
CaO	1,34	0,20	0,89
MgO	4,35	1,07	1,71
Na_2O	1,27	0,75	1,64
K_2O	3,65	1,40	2,15
P_2O_5	0,09	0,10	0,10
H_2O	6,30	3,31	6,33
$CaCO_3$	0,39	56,73	1,52
$MgCO_3$	0,44	1,78	1,21
Доступный O	0,11	0,050	н. о.
$C_{орг}$	0,13	0,30	0,26
$N_{орг}$	0,016	0,017	—
Сумма	100,20	100,17	100,10
Сумма Fe_2O_3	9,02	3,14	4,98

Таблица 12.11

Компонентный состав педагических осадков и структура минеральных частиц [89]

Компонентный состав	Красная глина, %		Радиоляриевый ил, %	Диатомовый ил, %		Глобигериновый ил, %		Птероподовый ил, %
$CaCO_3$								
Максимум	28,8	29,0	20,0	36,3	24,0	96,8	97,2	98,5
Минимум	0	0	Сл.	2,0	0	80,2	30,0	44,8
Среднее	6,7	10,4	4,0	23,0	2,7	64,5	64,7	73,9
Планктонные фораминиферы								
Максимум		27,0			Преобладает $CaCO_3$	80,0	95,0	75,0
Минимум		0				25,0	15,0	15,0
Среднее	4,77	8,8	3,1	3,1		53,1	58,9	34,7
Бентонные фораминиферы								
Максимум		3,0					10,0	10,0
Минимум		0			Обнаружен		0	Сл.

Продолжение табл. 12.11

Компонентный состав	Красная глина, %		Радиоляриевый ил, %	Диатомовый ил, %		Глобигериновый ил, %		Птероподовый ил, %
Среднее	0,6	0,6	0,1	1,6		2,1	2,1	3,6
Другие карбонатные остатки								
Максимум		6,3				31,8	26,0	57,0
Минимум		0			Обнаружен	1,2	Сл.	15,8
Среднее	1,3	1,0	0,8	3,2		9,2	3,7	35,5
Кремнистые остатки								
Максимум		5,0	80,0	60,0	90,0	10,0	15,0	20,0
Минимум		0	30,0	20,0	40,0	4,0	Сл.	Сл.
Среднее	2,4	0,7	54,4	41,0	73,1	1,6	1,7	1,9
Структура минеральных частиц								
Диаметр $> 0{,}05$ мм								
Максимум	20,0	60,0	5,0	25,0	40,0	50,0	50,0	20,0
Минимум	1,0	Сл.	1,0	3,0	1,0	1,0	Сл.	Сл.
Среднее	5,6	2,4	1,7	15,6	8,4	5,3	5,1	4,7
Диаметр $< 0{,}05$ мм								
Максимум		100,0	67,0	27,9	34,0	66,6	69,3	41,8
Минимум		31,0	17,0	12,5	9,0	1,2	1,2	Сл.
Среднее	85,4	86,5	39,9	20,4	15,8	30,6	28,5	19,6
Количество образцов для расчета среднего	70,0	126	9	5	16	118	772	40

Таблица 12.12

Минералы в пелагических осадках (фракция $> 0{,}05$ мм) [89]

Процентное содержание проанализированных образцов, в которых обнаружен минерал

Основные неорганические компоненты	Красная глина		Радиоляриевый ил	Диатомовый ил		Глобигериновый ил		Птероподовый ил
1. Аллотигенные минералы								
Амфибол	44	19	19	100	60	50	36	60
Хлорит								
Эпидот	3							
Полевые шпаты, в сумме	76	19	90	60	90	73	38	50
Ортоклаз				40				
Санидин	10					18		10
Плагиоклаз	29			80		20		10
Гранат	1			20				
Магнетит	89	23		100		80	29	40
Слюды, в сумме	27	40	10	40	6	26	64	70
Белая слюда								
Черная слюда			10	20				
Оливин	7					16		10
Пироксены, в сумме								
Энстатит								
Гиперстен								
Авгит	61	13	30	40	12	70	12	40
Кварц	30	58		80	80	42	68	70
Турмалин	4			20				
Циркон	4			20				

Продолжение табл. 12.12

Основные неорганические компоненты	Красная глина		Радиолариевый ил	Диатомовый ил		Глобигериновый ил		Птероподовый ил
2. Аутигенные минералы								
Анальцим			10					
Глауконит	9	14		20	6	11	13	
Марганцевые зерна, конкреции	79	43	70			31	6	
Палагонит	31	9	40	20		8	30	40
Филлипсит	14		40					
Фосфат								
3. Обломки пород и т. д.								
Кристаллические, осадочные	7			60	12		9	
Вулканическое стекло	64	23	70	80	70		60	65
Лапилли, шлак	16		10	20				
Пемза	49	8	20	40	30		40	30
4. Магнетит и др. (космические)								
Сферулы	11		30					

некоторое представление о разнообразии и относительных количествах биогенных и терригенных минеральных компонентов в пелагических осадках. При общем сходстве химических составов изверженных пород и пелагических осадков Тихого океана последние в целом не обнаруживают ни обогащения, ни обеднения главными элементами — Na, K, Mg, Ca, Al, Ti, Fe [38, 39], но в то же время нередко обогащены микроэлементами (табл. 12.5, фиг. 12.8).

Представляет интерес содержание в осадках редких земель (табл. 12.13), определенно зависящее от их ионного радиуса (фиг. 12.9). Содержание отдельных редкоземельных элементов в осадках в ряду, начинающемся самарием, убывает по мере уменьшения их ионного радиуса.

Таблица 12.13

Относительная концентрация редких земель в морской воде [1] и осадках [40]

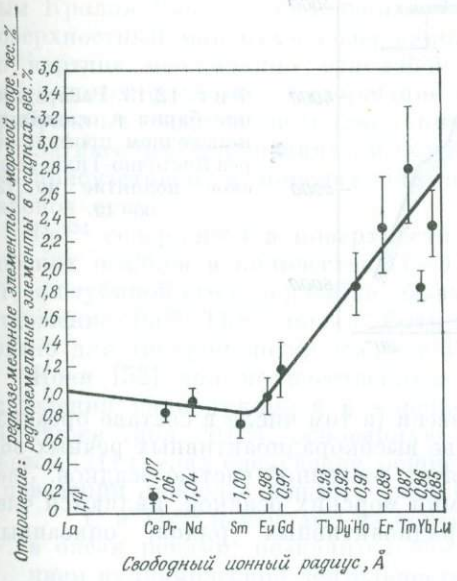
Элемент	Радиус РЗЭ, Å	Морская вода	Фосфорит [2]		Железо-марганцевые конкреции [2]		Сланцы	Осадки	Метеориты
La	1,14	1	1	(1,0)	1	(1,0)	1	1	1
Ce	1,07	0,44	1,83		4,5		2,5	2,9	2,8
Pr	1,06	0,22	0,26	(1,2)	0,31	(1,4)	0,3	0,27	0,40
Nd	1,04	0,79	1,02	(1,3)	1,2	(1,5)	1,3	0,98	1,77
Pm									
Sm	1,0	0,15	0,20	(1,3)	0,56	(3,7)	0,35	0,21	0,65
Eu	0,98	0,039	0,050	(1,3)	0,09	(2,3)	0,055	0,041	0,23
Gd	0,97	0,21	0,27	(1,3)	0,4	(1,9)	0,35	0,18	0,98
Tb	0,93		0,038		0,06		0,05	0,030	0,16
Dy	0,92	0,25	0,22	(0,88)	0,26	(10)	0,25		0,95
Ho	0,91	0,076	0,059	(0,79)	0,05	(0,66)	0,065	0,041	0,23
Er	0,89	0,21	0,16	(0,76)	0,12	(0,57)	0,135	0,090	0,67
Tm	0,87	0,045	0,019	(0,42)	$< 0{,}015$	(0,30)	0,011	0,016	0,10
Yb	0,86	0,18	0,12	(0,67)	0,04	(0,22)	0,14	0,098	0,56
Lu	0,85	0,040	0,021	(0,52)	$< 0{,}01$	(0,25)	0,04	0,017	0,10

[1] Абсолютные концентрации для La составляют (млн$^{-1}$): морская вода $2{,}9 \cdot 10^{-6}$; фосфорит 56; железо-марганцевые конкреции 11 500; сланцы 7; осадки 10,2; метеориты 0,32.

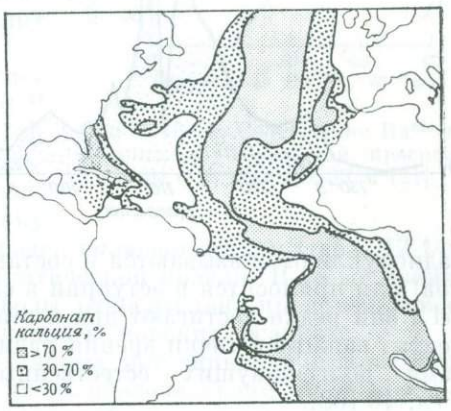
[2] Цифры в скобках представляют отношение содержания РЗЭ в минерале к содержанию в морской воде.

Интересно также поведение в осадках $CaCO_3$, являющегося частью сложной химической системы. На фиг. 12.10 представлено распределение $CaCO_3$ в осадках Атлантического океана. Особенность распределения

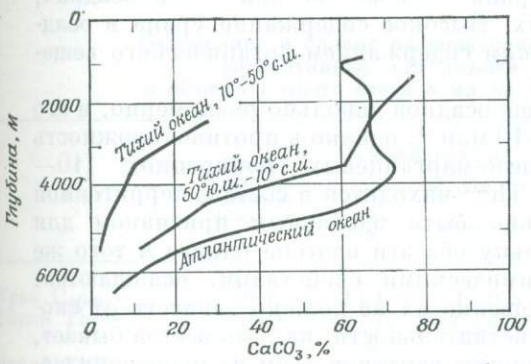
$CaCO_3$ — резкое падение его содержания на глубине ниже 4000 м, называемой иногда «компенсационной» (фиг. 12.11, 12.12). Это явление, как полагают, связано с увеличением растворимости $CaCO_3$ при повышении гидростатического давления [70], однако кривая этой зависимости сложна. Морская вода недосыщена $CaCO_3$ лишь на глубине 500 м; чем же в таком случае объясняется увеличение растворимости на значительно больших глубинах? Это может быть следствием разницы в скорости растворения, в особенности следствием замедления процесса растворения благодаря защитному действию органических веществ. Турекьян [91] указывает, что в таких районах Атлантического океана, как Капская котловина, где продуцирование $CaCO_3$ весьма высокое, значительные содержания $CaCO_3$ обнаружены в осадках на всех глубинах, тогда как в районах типа Аргентинской котловины, где $CaCO_3$ растворяется быстро, его содержание в осадках низкое (фиг. 12.12).



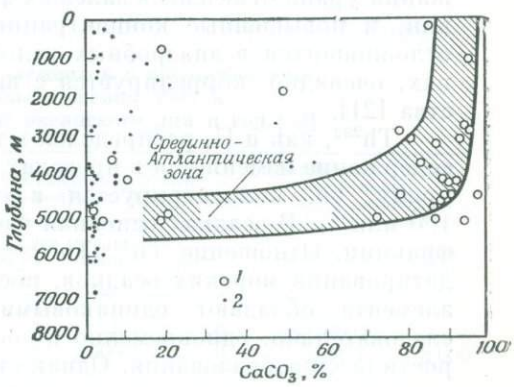
Ф и г. 12.9. Относительная концентрация редких земель в зависимости от ионного радиуса [40].



Ф и г. 12.10. Распределение $CaCO_3$ в осадках Атлантического океана [91].



Ф и г. 12.11. Зависимость среднего содержания $CaCO_3$ от глубины в глубоководных осадках [31].



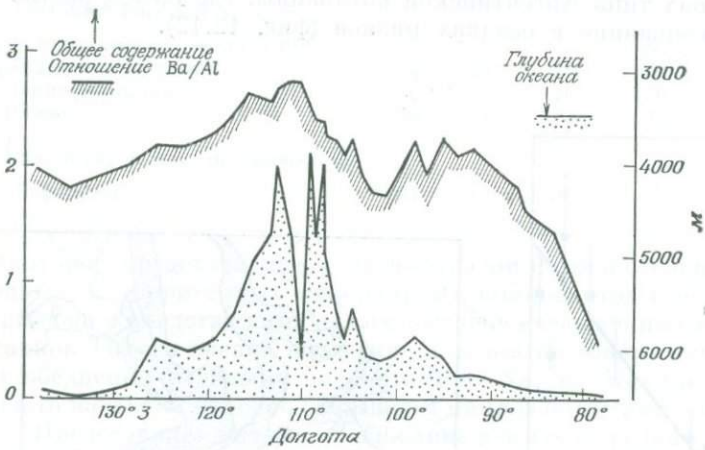
Ф и г. 12.12. Зависимость содержания карбоната кальция от глубины в верхних частях колонок донных осадков из трех районов Атлантического океана [91].

1 — Капская котловина;
2 — Аргентинская котловина.

Другой интересной «аномалией» является высокая концентрация Ba по сравнению с Al вдоль Восточно-Тихоокеанского поднятия (фиг. 12.13). Высокую концентрацию барита ($BaSO_4$) в осадках этого района связывают с вулканической деятельностью [4].

Прежде чем перейти к вопросам радиохимии и биохимии морских осадков, следует упомянуть, что в обзоре Честера [23] приведены данные о содержании в осадках каждого из следующих элементов: Si, Al, Ti, Fe, Mn, Na, K, Rb, Cs, P, Cr, V, Ni, Cu, Co, Pb, Ga, Ge, Sn, Sr, Ba, B, Zr.

Образующиеся в атмосфере радиоактивные изотопы и продукты деления имеют короткие периоды полураспада по сравнению с временем жизни в океане отдельных элементов. Поэтому, исключая особые случаи, когда



Фиг. 12.13. Распределение бария в осадках на поперечном профиле через Восточно-Тихоокеанское поднятие по 12° ю. ш.

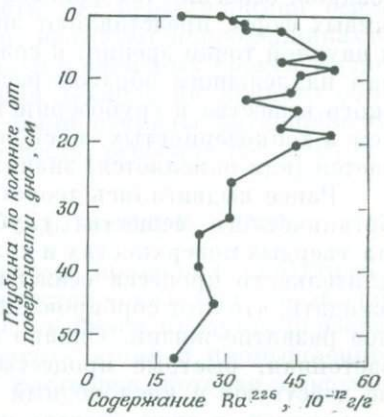
радионуклиды оказываются в составе взвеси (в том числе в составе организмов) или приносятся в эстуарии в составе высокорадиоактивных речных вод [41], они редко достигают дна и становятся составной частью осадков. Элементы, важные с точки зрения радиохимии морских осадков, являются членами долгоживущих естественных радиоактивных рядов, описанных в гл. 10 [68].

Концентрация урана в толще осадков меняется мало и обычно изменяется в пределах 0,1—6 млн$^{-1}$. В железо-марганцевых конкрециях этот элемент, по-видимому, не обнаруживает повышенных концентраций. Высокие содержания урана отмечены в залежах фосфатов, состоящих из костей рыб и раковин, и повышенные концентрации урана — около 30 млн$^{-1}$ — в осадках, отложившихся в анаэробных условиях. Высокое содержание урана в осадках, очевидно, коррелируется с высоким содержанием органического вещества [21].

Th^{232}, как и U, распределен в толще осадков довольно равномерно, и его содержание изменяется в пределах 1—10 млн$^{-1}$, однако в противоположность урану он концентрируется в железо-марганцевых конкрециях (10—100 млн$^{-1}$). В осадках основная часть Th^{232} находится в составе терригенной фракции. Отношение Th^{230}/Th^{232} должно быть идеальным признаком для датирования морских осадков, поскольку оба эти изотопа одного и того же элемента обладают одинаковыми химическими свойствами, осаждаются, следовательно, одновременно и соотношение их не должно зависеть от скорости осадкообразования. Однако в действительности, как это всегда бывает, ситуация осложняется рядом привходящих факторов. Тем не менее ожидаемое уменьшение отношения Th^{230}/Th^{232} в более глубоких слоях осадков происходит. Отношение Th^{230}/Th^{238} также может быть использовано при некоторых дополнительных условиях для датирования карбонатных осадков, поскольку они во время осаждения содержат U и не содержат Th. Содер-

жание Th^{230} в поверхностном слое осадков обычно находится в пределах $(1—30)\cdot10^{-10}$ г/г.

Содержание Ra^{226} в поверхностном слое пелагических осадков еще ниже, около 10^{-12} г/г. Ra^{226} образуется *in situ* из Th^{230}, и его содержание, видимо, увеличивается по мере углубления в толщу осадка до тех пор, пока не наступит равновесие с Th^{230}, что соответствует возрасту около $1{,}5\cdot10^4$ лет. В более глубоких слоях древних осадков содержание Ra^{226} уменьшается до уровня, соответствующего возрасту около 10^6 лет, на котором U, Th^{230} и Ra^{226} приходят между собой в равновесие; ниже этого горизонта, в более древних отложениях содержание Ra^{226} с глубиной остается постоянным [67]. На фиг. 12.14, построенной по данным Кролля [55], показан ожидаемый подповерхностный максимум содержания Ra^{226}, но картина неожиданно осложнена рядом наложенных факторов. Содержание Ra^{226} в прибрежных осадках несколько ниже, чем в пелагических отложениях, и обусловлено его присутствием в породах близлежащих районов суши.



Ф и г. 12.14. Содержание Ra^{226} в колонке глубоководной красной глины с глубины 5500 м [21].

Pa^{231} содержится в поверхностном слое морских осадков в количестве $(1—15)\cdot10^{-11}$ г/г; с глубиной его содержание убывает [74]. Отношение Pa^{231}/Th^{230} может быть использовано для геохронологии осадочной толщи.

Кочи [52] дал количественную оценку разделения радионуклидов в морской среде, включая осадки (табл. 12.14; см. также табл. 10.3), основанную на статической модели. В то же время Бёртон [21] сделал следующие общие выводы относительно происхождения и поведения наиболее важных радионуклидов в морских осадках:

U и Th^{232} поступают из континентальных источников и приносятся в океан реками; незначительная их часть обязана своим происхождением вулканической деятельности; из гидросферы они выводятся главным образом в результате осаждения, а не распада.

Th^{230} поступает благодаря распаду U; осаждается в основном в пелагиали.

Таблица 12.14

Содержание и баланс радиоактивных элементов в океанской воде, рассчитанные для средней глубины океана 4000 м и объема речного стока 8 мл на 1 см² океанского дна в год [52]

	Принимаемая размерность, г	Содержание в 1 мл		Поставляют в океанскую воду, на 1 см²/год			Удаляется из океанской воды, на 1 см²/год	
		в океане	в реках	распад	реки	дно	распад	осадки
Уран $U_{общ}$	10^{-9}	2 ± 1	$1\pm0{,}5$	0	8	0	0,00015	8
Торий Th^{232}	10^{-14}	4^{+10}_{-2}	1000 ± 600	0	8000	0	0,0001 (?)	8 000
Ионий Th^{230}	10^{-17}	8 ± 4	100	15 000	800	0	72	16 000
Радий Ra^{226}	10^{-17}	8 ± 5	4 ± 2	72	32	1 300	1 400	0
Мезоторий Ra^{228}	10^{-20}	1 *	(30?)*	40	(100)	40 000	40 000	0
Радиоторий Th^{228}	10^{-21}	3 *	—	40 000	?	0	40 000	6 000

* Только прибрежные районы.

Ra^{226} присутствует главным образом благодаря распаду Th^{230} в осадках, и незначительная его часть приносится реками; из гидросферы выводится в основном из-за радиоактивного распада.

Морские осадки содержат переменные количества органического вещества — углеродистого материала, который в течение геологического времени может в конечном счете преобразоваться в нефть. Геохимия формирования нефти и содержание органического вещества в химическом составе этих осадков, особенно тех фрагментарных веществ, которые несут следы древних живых форм, представляют значительный интерес как с практической, так и научной точки зрения; к сожалению, объем настоящей книги не позволяет нам надлежащим образом рассмотреть эти вопросы. Содержание органического вещества в грубозернистых песчаных осадках обычно меньше ($<1\%$), чем в тонкозернистых, поскольку из первых органический материал вымывается (или окисляется) значительно легче.

Ранее выдвигались теоретические положения о том, что большая часть органического вещества глубоководных морских осадков абсорбирована на твердых поверхностях и количество биоматериала, сохраняющегося в ходе длительного процесса осаждения, относительно невелико. Можно было бы ожидать, что этот сорбированный питательный материал поддерживал активное развитие жизни. Однако следует помнить, что в толще осадков вода застойная, быстрые процессы океанической макроциркуляции здесь уже не действуют и кислородный обмен, от которого зависит жизнь животных организмов, в свою очередь непосредственно зависит от сравнительно медленных микроскопических процессов молекулярной диффузии. В верхних 5—10 см осадочного слоя еще могут активно развиваться аэробные бактерии, однако вскоре поступление кислорода сокращается, и до глубин 40—60 см в изобилии встречаются уже только анаэробные бактерии; еще ниже и они начинают исчезать [102]. Важно отметить, что анаэробные условия в морских осадках обычно сопровождаются характерными химическими процессами обмена серы, образования H_2S и углеводородов, изменениями окислительно-восстановительного потенциала и валентности металлов, о чем упоминалось ранее. Следовательно, химизм морских осадков может быть (и часто является) совершенно отличным от химизма свободной океанской воды над осадками. Таким образом, поверхность раздела вода — осадок может обозначать границу между двумя резко различными химическими обстановками, что в свою очередь может привести к последствиям, имеющим практическое значение; например, металлические конструкции, установленные в море, часто подвергаются интенсивной коррозии у границы ила.

4. ИОННЫЙ ОБМЕН

Обычно мы склонны рассматривать минеральные вещества как нерастворимые и химически чрезвычайно инертные. Из этого легко заключить, что терригенный материал в морских осадках должен быть химически идентичен исходным минералам на континенте. Но это не обязательно так, поскольку мы упускаем из виду чрезвычайно важный тип минеральной химической реакции — ионный обмен.

Вспомним, что в водном растворе ионы находятся в постоянном динамическом равновесии. Например, мы можем написать простую реакцию

$$Na^+Cl^- + K^+ \rightleftarrows Na^+ + K^+Cl^-, \qquad (12.1)$$

однако это равновесие устанавливается столь быстро и константы стойкости $K_{Na^+Cl^-}$ и $K_{K^+Cl^-}$ столь малы, что для практических целей оно не имеет никакого химического значения и можно с таким же успехом представить себе, что его вообще не существует. Все компоненты в уравнении (12.1) чрезвычайно подвижны. Если же, однако, мы сумели бы каким-то образом зафик-

сировать один из компонентов простой реакции, подобной (12.1), то ситуация приобрела бы как теоретически, так и практически чрезвычайно важное значение:

$$Na^+R + K^+ \rightleftarrows Na^+ + K^+R, \qquad K = (Na^+)/(K^+), \tag{12.2}$$

где R — твердое вещество. Оно может быть, в частности, сложным неорганическим или органическим полимером с бесчисленными отрицательно заряженными участками, способными притягивать катионы. Вещества, подобные R, состоящие из проницаемой для жидкости, но нерастворимой основы, усеянной заряженными активными центрами, называют ионобменниками.

Несмотря на то что ионный обмен известен с античных времен и упоминался еще Аристотелем, современная история технологии ионного обмена началась с середины XIX в., когда вновь были открыты катионобменные свойства некоторых почв. Ряд природных веществ, особенно цеолиты, стали применяться в качестве смягчителей воды:

$$2Na^+R + Ca^{2+}\,(\text{причина жесткости воды}) \rightleftarrows Ca^{2+}R + 2Na^+. \tag{12.3}$$

В период между двумя мировыми войнами появились синтетические органические ионобменные смолы. Эти вещества оказались чрезвычайно необходимыми для разделения элементов, являющихся продуктами распада. Благодаря этому в качестве побочного продукта атомной промышленности возникла новая отрасль физической химии растворов, которая продолжала усиленно развиваться и после войны.

Однако, несмотря на огромные усилия и большое количество доступной информации относительно ионного обмена [45], детали происходящих в этих материалах процессов на микроскопических уровнях еще не достаточно поняты. Поэтому здесь мы ограничимся простым перечислением факторов, с уверенностью определяемых при ионобменных процессах и относящихся, во-первых, к ионобменникам и, во-вторых, к обменивающимся ионам.

ВЕЩЕСТВО ИОНОБМЕННИКОВ

Доступность заряженных участков. Если внутренняя часть вещества недоступна, обмен происходит только по поверхности. Доступность зависит от ряда факторов: размера пор, их формы, степени поперечных связей в синтетических ионобменниках, трещиноватости минеральных веществ. Размер пор может быть таков, что сквозь них проходят только ионы с небольшим радиусом. Многие ионобменники при смачивании разбухают. Степень доступности может влиять на равновесие обмена и имеет чрезвычайно большое значение при определении скорости ионного обмена.

Число, распределение и природа активных центров. Способность материала к ионному обмену зависит от числа доступных активных центров. В тех случаях, когда речь идет о многовалентных ионах, распределение активных центров и их даже весьма ограниченная способность к перемещению имеют существенное значение. Природа активных центров — лишь половина проблемы при определении силы подвижного взаимодействия между ионами и ионным или ковалентным характером этого взаимодействия (см. ниже). Катионобменники обладают отрицательно заряженными активными центрами, анионобменники — положительными.

Диэлектрическая постоянная и структура воды. Сила межионного взаимодействия зависит от диэлектрической постоянной, однако вопрос о значении диэлектрической постоянной внутри ионобменника всегда вызывал разногласия. Более того, неясно, имеет ли вообще микроскопическая диэлектрическая постоянная в такой системе какой-либо смысл. Структура воды в ионобменнике, несомненно, чрезвычайно важна, однако о ней фактически ничего не известно. Если поры малы, а концентрация активных центров

и находящихся внутри обменника подвижных электролитов велика, то большая часть воды будет «аномальной». На основе сказанного выше можно предположить, что вода близ незаряженных участков твердой фазы находится в той же форме, что и в случае гидрофобной гидратации у граничных поверхностей, а близ активных центров — в форме кулоновой гидратации.

ПОДВИЖНОСТЬ, ОБМЕННЫЙ ИОН

Плотность заряда. Наиболее важным свойством обменного иона является, по-видимому, плотность его заряда, т. е. величина заряда, деленная на его *эффективную* площадь поверхности. Из этого можно сделать важный вывод о том, что взаимодействие между ионами и активными центрами ионообменника в большинстве случаев кулоновое по своей природе.

Заряд. Вообще говоря, чем больше заряд, тем прочнее ион связан с ионообменником. Многовалентные ионы имеют тенденцию вытеснять из обменников одновалентные. Например, Na^+ легко замещается Ca^{2+} (см. реакцию 12.3), и поэтому натрий редко встречается в глинах, соприкасавшихся с кальцийсодержащими водами. Для определенной серии родственных ионов, например катионов щелочных металлов, сродство обменных центров иногда увеличивается по мере уменьшения кристаллического радиуса, но чаще всего оно растет с уменьшением радиуса гидратированного иона. По этому признаку ионы можно расположить в следующем порядке: $Cs > Rb > K > Na > Li$. Однако нередко встречаются исключения из этого правила; например, для основного содалита соответствующий ряд имеет вид $Na > Li > K$. Li^+ удерживается иногда сильнее, чем следовало бы ожидать, что, как полагают, объясняется очень небольшим размером его радиуса, позволяющим ему прочно удерживаться в решетке минералов. Помимо непосредственного воздействия на сродство, заряд в сильной степени влияет на подвижность ионов в заполненном раствором обменнике. В синтетических органических ионобменных смолах катионы диффундируют в 100—10 000 раз медленнее, чем в свободном растворе; резкое замедление их движения происходит при увеличении заряда: коэффициенты самодиффузии Na^+, Zn^{2+} и La^{3+} составляют соответственно $2{,}4 \cdot 10^{-7}$, $11{,}2 \cdot 10^{-8}$ и $5{,}1 \cdot 10^{-10}$ см^2/с [17]. Однако не следует забывать, что ионы с большим зарядом гидратируются сильнее и становятся поэтому более крупными. Отделить свойства, связанные с зарядом иона, от тех, которые обусловлены гидратацией,— сложная задача. Обычно сродство следует хорошо известному ряду Хофмейстера, или лиотрофному ряду: $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ для катионов и $Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > SCN^-$ — для анионов. В общем влияние заряда в большей степени проявляется для катионов, чем для анионов. Некоторые успехи достигнуты в расчетах констант абсорбции одновалентных катионов на бентоните при учете разности в энергиях гидратации и поляризации [78].

Монтмориллонит, известный минеральный компонент морских осадков, в идеальном случае состоит из силикатных слоев с расположенными между ними 1—4 слоями молекул воды. Если высоковалентный элемент изоморфно замещается в кристаллической решетке низковалентным, например Al(III) — Mg(II) или Si(IV) — Al(III), то силикатные слои приобретают отрицательный заряд. Впоследствии этот отрицательный заряд нейтрализуется обменными катионами (K^+ на фиг. 12.15). Если один из каждых 400 атомов Si(IV) замещается Al(III), емкость обменника может достичь 2 мг·экв/100 г [75]. Каолинит и ряд других минералов ведут себя аналогичным образом. Поверхность минерального вещества может также приобрести заряд в результате дефектов кристаллической решетки или механического повреждения кристалла. В последнем случае, при котором разрушаются связи, заряды могут быть как положительными, так и отрицательными,

и может происходить гидролиз:

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}- \xrightarrow{\text{разрыв}} -\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}- \underset{}{\overset{\mathrm{H_2O}}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons -\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{H} \quad (12.4)$$

$$\downarrow\uparrow$$

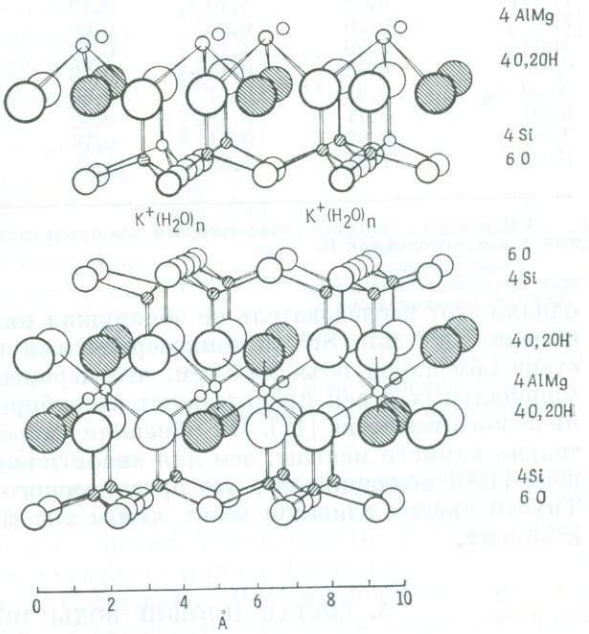
$$-\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\mathrm{O}^{-}\mathrm{H}^{+}$$

Кроме того, заряженная поверхность образует, вероятно, электрический двойной слой [94].

На процессы ионного обмена влияют многие факторы — ионная сила, температура, давление. Зависимость ионного обмена от давления выражается формулой

$$\left(\frac{d\ln K^{\circ}}{dP}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\circ}}{RT}, \quad (12.5)$$

где K° — термодинамическая константа равновесия, а ΔV° — изменение объема всей системы, включая как обменник, так и раствор. В случае синтетической органической ионообменной смолы давление не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на обмен $K^+ - H^+$. Однако при обмене $Sr^{3+} - H^+$ смола реагирует на повышение давления тем, что преимущественное поглощение иона с более высоким зарядом увеличивается приблизительно на 3% при 1000 атм. Это увеличение связывают с происходящей при повышении давления дегидратацией первоначально более гидратированного иона [50].



Ф и г. 12.15. Структура монтмориллонита [18].

Следует еще раз повторить, что ионный обмен является наиболее важным химическим обменом через границу раздела морская вода — морское дно, особенно если учесть замещения в кристаллических решетках и поверхностные эффекты; в настоящее время этому вопросу только начали уделять должное внимание. Как только терригенный материал попадает в море, он начинает химически изменяться со скоростью, пропорциональной его проницаемости для морской воды. Эти изменения являются результатом адсорбции и ионного обмена. При наличии какого-либо преобладающего иона и катионов, способных к обмену, такие изменения становятся заметными через короткое, в геологическом понимании, время (табл. 12.15). Даже после того как частица осадочного материала опустилась на дно океана, она может продолжать взаимодействовать с окружающей средой, в частности адсорбировать из морской воды микроэлементы. В морских осадках много Mg и Na в связи с тем, что первый обладает сильно выраженной способностью поглощаться обменниками, а второй присутствует в морской воде в высокой концентрации. Cs, по-видимому, также концентрируется в морских осадках [97].

Бернер [10] установил, что в Тихом океане материал коралловых атоллов подвергается доломитизации согласно реакции

$$Mg^{2+} + 2CaCO_3 \rightleftharpoons CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}, \quad (12.6)$$

Таблица 12.15

Изменения состава глинистых минералов на контакте с морской водой (вес.% окислов) [23]

	Иллитовая глина		Каолинитовая глина		Монтмориллонитовая глина[1]		
	исходный состав	после 54—60 месяцев пребывания в морской воде	исходный состав	после 54—60 месяцев пребывания в морской воде	исходный состав	через 54—60 месяцев пребывания в морской воде	
SiO_2	52,75	52,55	45,38	45,47	58,56	50,8	59,3
Al_2O_3	24,83	24,75	38,24	38,38	18,25	16,3	18,5
Fe_2O_3	4,12	4,10	0,19	0,20	2,82	2,5	2,8
FeO	0,26	0,25	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0
MgO	2,29	3,16	0,16	0,58	2,30	12,8	3,3
CaO	0,32	0,10	0,28	0,12	0,41	0,7	0,3
Na_2O	0,35	0,21	0,60	0,27	2,60	0,6	1,3
K_2O	5,71	6,48	0,42	0,27	0,55	3,9	0,6
TiO_2	0,62	0,61	0,76	0,77	0,08	0,08	0,09
H_2O^+	7,94	7,85	13,18	13,34	7,35	8,8	7,3

[1] Монтмориллонитовая глина превратилась путем диагенетических преобразований в хлоритовый тип А и иллитовый тип В.

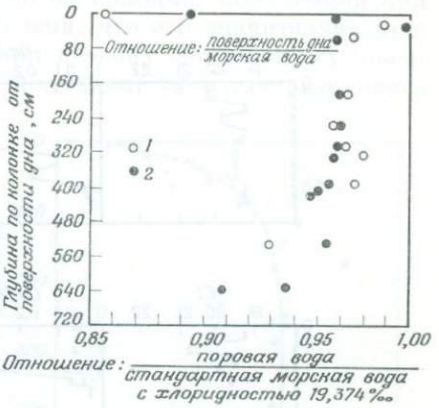
однако этот исследователь не обнаружил никаких признаков адсорбции или обмена Mg^{2+} или Sr^{2+} с тонкозернистыми карбонатными осадками. Отсутствие обмена он объяснял тем, что перемещению ионов через поверхность минеральных зерен препятствуют адсорбированный Mg^{2+} или пленки органического вещества [11]. Их обменная емкость (7—30 мг·экв/100 г) действительно намного меньше, чем для аналогичного материала почв, однако Зайцева [100] подчеркивает, что органического вещества в глинистых осадках Тихого океана слишком мало, чтобы оно могло влиять на их способность к обмену.

5. СОСТАВ ИЛОВОЙ ВОДЫ МОРСКИХ ОСАДКОВ

В морях действуют процессы упорядочения структуры воды у поверхности раздела, вытеснения ионов, анаэробного бактериального воздействия, ионного обмена и адсорбции. В связи с этим трудно ожидать, чтобы состав иловой воды морских осадков хотя бы до некоторой степени был похож на состав морской воды, через толщу которой осадочный материал опустился на дно, или на состав свободной морской воды над осадком во время отбора пробы. Наблюдение Бернера [11] относительно того, что отношения Mg^{2+}/Cl^- и Sr^{2+}/Cl^- в иловой воде тонкозернистых карбонатных осадков лишь незначительно отличаются от соответствующих отношений в морской воде, может быть скорее исключением, чем правилом.

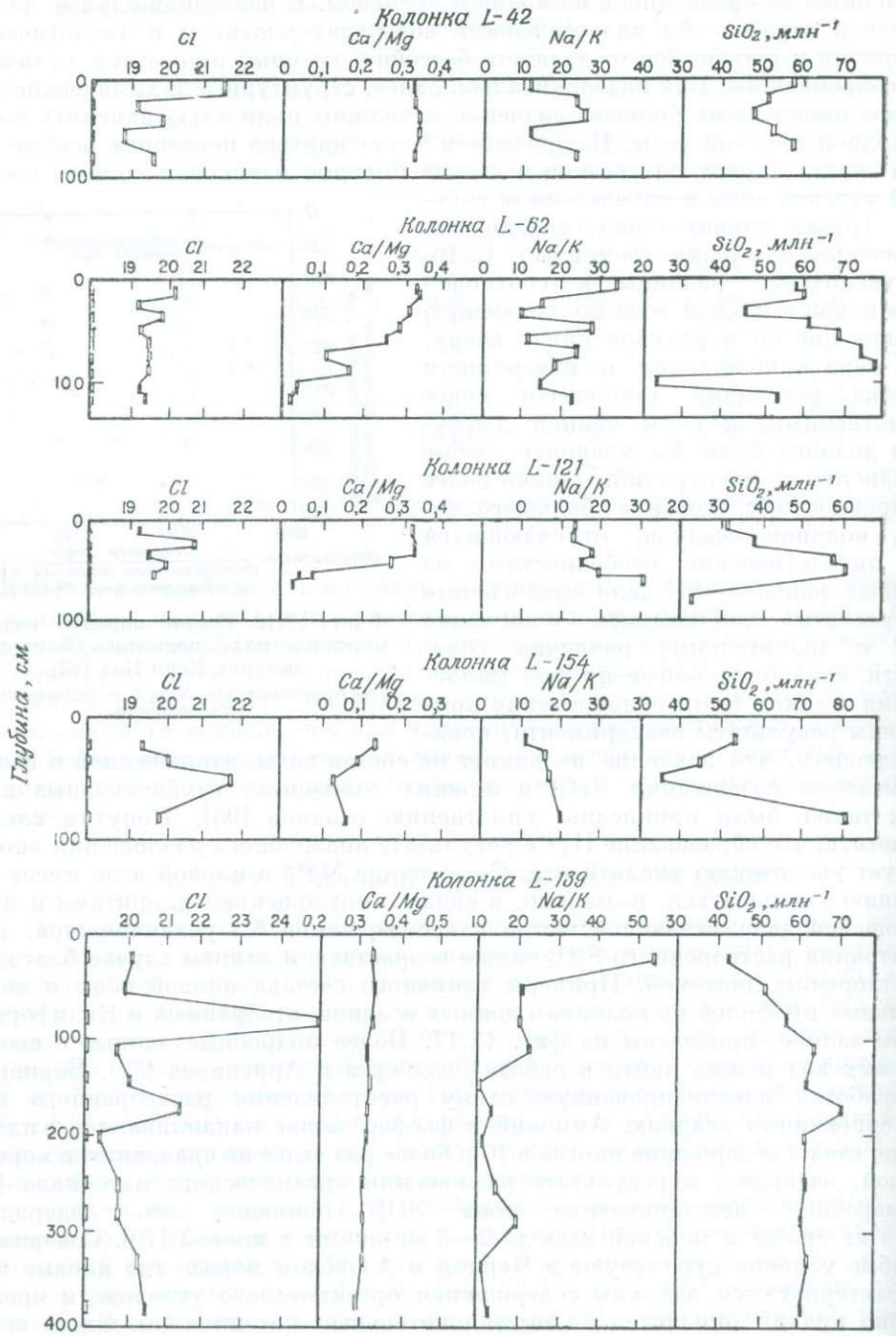
Современные морские илы, отобранные у полуострова Кейп-Код, отличаются более высокой соленостью и низким pH по сравнению со свободной океанской придонной водой в том же районе; при этом соленость в толще осадка уменьшается с глубиной (фиг. 12.16) [82]. Исследователи, обнаружившие эти явления, объясняют понижение pH образованием CO_2 при бактериальном разложении органического вещества; труднее, однако, объяснить повышение солености. Уменьшение концентрации электролита может быть обусловлено вытеснением ионов, однако тот факт, что соленость иловой воды непосредственно над осадком выше, чем морской, с подобным объяснением не согласуется. Были предложены две гипотезы: а) глина ведет себя как полупроницаемая система, которая при сжатии выдавливает воду вверх, сохраняя в то же время гидратированные ионы; б) когда вода захоронялась

в отлагавшихся осадках, поступление пресной воды в залив Мэн было ограниченным по сравнению с настоящим временем. В последнем случае иловый раствор отражал бы палеосоленость воды, захороненной в геологическом прошлом и оставшейся от древнего бассейна, который по составу отличался от современного. Как подчеркивалось ранее, структурные и химические процессы имеют здесь большее значение и должны полностью изменить состав исходной морской воды. Исключением могут явиться некоторые особые случаи, когда происходят резкие и весьма быстрые изменения состава свободной морской воды в определенном районе. Другая удивительная особенность, очевидная при рассмотрении фиг. 12.16, — увеличение разницы в соотношении ионов в иловой воде по сравнению с морской по вертикали снизу вверх. По мере приближения к поверхности осадка последний становится менее уплотненным, и силы ионной диффузии должны были бы уравнять любые градиенты концентраций. Однако более подробное исследование большего числа колонок осадков, отличающихся по литологическим особенностям, из разных районов [81] дало аналогичные результаты: наблюдались понижение pH и значительные различия солености, вновь отнесенные на счет уплотнения осадков (хотя одновременно приведены результаты эксперимента, показывающего, что давление не влияет на состав воды, заключенной в глине). Изменения содержания NaCl в нижних горизонтах глубоководных колонок также были приписаны уплотнению осадков [93]. Попутно следует заметить, что образование H_2S в результате анаэробного разложения способствует увеличению кислотности. Содержание Mg^{2+} в иловой воде имеет тенденцию уменьшаться, возможно, в связи с поглощением хлоритами и начинающейся доломитизацией, тогда как содержание K^+ увеличивается. Концентрация растворенного SiO_2 также возрастает, в данном случае благодаря растворению диатомей. Примеры типичного состава иловой воды и вертикальных профилей по колонкам донных осадков, отобранных в Калифорнийском заливе, приведены на фиг. 12.17. Более подробные данные о составе иловых вод можно найти в работе Голдберга и Аррениуса [39]. Бернер [9] разработал идеализированную схему распределения растворенного SO_4^{2-} в современных осадках. Аммоний и фосфор также накапливаются в иловой воде, где их содержание иногда в 10 и более раз выше по сравнению с морской водой, очевидно, в результате разложения органического материала [20]. Анаэробное восстановление иона SO_4^{2-} понижает его содержание с 55 мг·экв/кг в морской воде до 2—3 мг·экв/кг в иловой [79]. Совершенно особые условия существуют в Черном и Азовском морях, где иловые воды характеризуются высоким содержанием органического углерода и чрезвычайно низким окислительно-восстановительным потенциалом. Здесь содержание аммония более чем в 4 раза выше, фосфора — ниже, кремния — почти такое же, как в морской воде [20], а соленость и особенно концентрация карбонатов (CO_2) выше [63]. В иловых водах осадков Азовского моря содержание SO_4^{2-} уменьшается, а Br^-, Mg^{2+} и особенно аммония возрастает с увеличением глубины в толще осадков [80]. Способ, которым удаляют соли из колонок донных осадков, может привести к получению неправильных результатов и породить новые сомнения относительно состава иловых вод. Например,



Фиг. 12.16. Состав поровой воды из морского ила, поднятого близ полуострова Кейп-Код [82].

1 — отношение для Na^+; *2* — отношение для хлоридности.

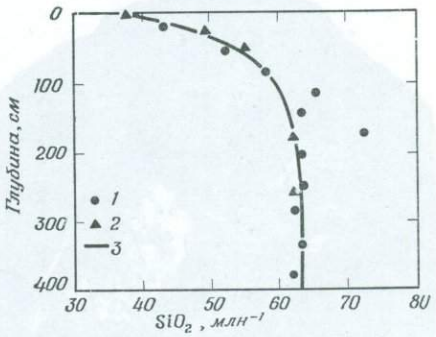


Ф и г. 12.17. Распределение элементов по вертикали колонок донных осадков Калифорнийского залива [81].

Вангерски [93] отметил, что суспензия высушенного на воздухе осадочного материала в дистиллированной воде извлекает вводимый в воду Ca^{2+}, а Mg^{2+} нет.

Изменение химического состава морской воды при соприкосновении с твердым веществом, как уже упоминалось (табл. 12.4), может произойти очень быстро. Кюль и Манн [56] исследовали изменения иловой воды на пляже во время прилива и обнаружили, что содержание в ней серы, кальция и магния уменьшается, а нитратов и фосфатов увеличивается.

Фридман [34] установил, что иловая вода из колонки, полученной при бурении, «...обеднена дейтерием в такой степени, что это значительно превышает возможные изменения его содержания в водах современных океанов». Это удивительное явление пока не получило удовлетворительного



Фиг. 12.18. Сравнение наблюдаемых и рассчитанных величин содержания кремнезема в поровых растворах морских осадков [1].

1 — Калифорнийский залив; *2* — полуостров Кейп-Код; *3* — кривая, рассчитанная в соответствии с полученными данными.

объяснения. По-видимому, изотопное фракционирование происходит при структурировании воды близ поверхностей раздела [1]. Однако ясно, что этот вопрос, как и многие другие, касающиеся химизма процессов на границе раздела морская вода — осадок, крайне необходимо подвергнуть дальнейшему экспериментальному и теоретическому исследованию. Такое исследование непременно приведет к интересным результатам.

Наши знания относительно химизма взаимодействия морской воды с осадками находятся пока, очевидно, на самом низком уровне, и предположения относительно процессов, вызывающих различие в составе иловых вод, остаются в основном в области умозрительных заключений. Однако, для того чтобы закончить этот раздел более оптимистически, следует упомянуть о количественной модели, которая была применена с некоторым успехом. Это показывает, что, несмотря на значительную сложность рассматриваемых систем, они все же поддаются расшифровке. Математическая модель Аникушина [1], которая в противоположность более ранним моделям учитывает движение иловой воды вследствие уплотнения осадков, приводит к сравнительно простому выражению для распределения растворенных веществ в иловой воде:

$$\frac{C-C_f}{C_0-C_f} = \exp\left[z\,(k/D)^{1/2}\right], \qquad (12.7)$$

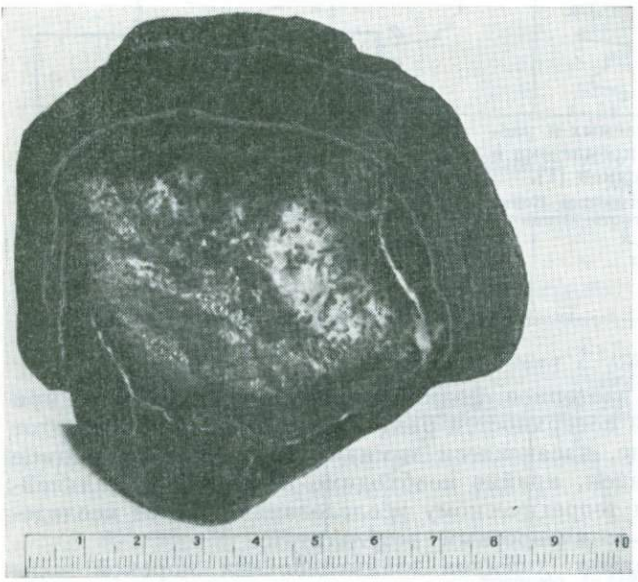
где C_f — концентрация насыщения, или конечная; z — глубина в осадке, D — коэффициент диффузии. Несмотря на то что уравнение (12.7) действительно при соблюдении ряда допущений (постоянная скорость седиментации, однородность осадка, достижение стабильного состояния, постоянный коэффициент диффузии, пренебрежимо малое влияние температуры и давления),

[1] Об обеднении дейтерием воды, находящейся в поле поверхностных сил вмещающих минеральных систем, свидетельствуют и некоторые другие наблюдения: см., например, J.-Ch. Fontes, Confiantini R., C. r. Acad. Sci., D265, № 1, 4, 1967; Hitchon B., Friedman I., Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, № 1, 1321, 1969.— *Прим. ред.*

оно хорошо согласуется с данными Сивера, Бека и Бернера [81] о концентрации растворенного кремнезема в иловой воде (фиг. 12.18). Применение этой модели позволяет также предположить, что источником железо-марганцевых конкреций (см. раздел 6) являются иловые воды подстилающих осадков.

6. ОТЛОЖЕНИЕ КОНКРЕЦИЙ И ДРУГИХ СТЯЖЕНИЙ

До сих пор мы ограничивали наше внимание терригенными и биогенными морскими осадками. Обратимся теперь к гальмирогенным отложениям. Эти образования состоят из веществ, находившихся ранее в растворе, а затем флоккулировавших или осажденных из гидросферы в твердую фазу.



Фиг. 12.19. Марганцевая конкреция, наросшая вокруг фосфоритового ядра [62].
Поднята с плато Блейк, с глубины 800 м.

Начнем с $CaCO_3$, соединения, уже рассмотренного в некоторых деталях. Несмотря на то что большая часть $CaCO_3$ в морских осадках является биогенной, происходит и частичное неорганическое его осаждение. Но поскольку большая часть морской воды, исключая поверхностную, недосыщена $CaCO_3$, его неорганическое осаждение отмечается относительно редко и приурочено к районам с особыми условиями. Если CO_2 из морской воды удаляется, например, при нагревании, может произойти осаждение арагонита и кальцита. В некоторых осадках Багамской банки содержание $CaCO_3$ достигает 65—75% в результате химического осаждения [24]. Арагонит и кальцит могут также осаждаться на поверхности зерен в песках или на скальных породах пляжей. Полагают, что кальцит и доломит в некоторых красных глинах Тихого океана образовались из гидротермальных растворов вулканического происхождения [14].

О наличии богатых марганцем конкреций на дне трех главных океанов мира было известно еще со времени экспедиции «Челленджер» 1873—1876 гг. В последние годы, вероятно в результате рассмотрения возможности их промышленной добычи, интерес к этим конкрециям сильно возрос, выразившись как в форме научных исследований, так и умозрительных заключений.

Типы железо-марганцевых отложений чрезвычайно разнообразны, начиная с пятен и корок, распространенных повсеместно, включая осколки снарядов морских орудий, на которых слой «толщиной несколько миллиметров нарастает за десятки лет» [64], и кончая гранулами и конкрециями размером с картофелину или пушечное ядро. Конкреции могут лежать на дне так близко одна к другой, что общая картина напоминает мозаику. Захватывающее зрелище представляет сплошная «мостовая» из конкреций на плато Блейк (фиг. 12.19) площадью около 5000 км^2. К югу и востоку ее сменяют

Таблица 12.16А

Распределение, концентрация и размер железо-марганцевых конкреций [64]

Концентрация железо-марганцевых конкреций на поверхности дна Тихого океана, по данным колонковых проб

Место отбора проб			Средний размер конкреций, см	Приблизительная концентрация на поверхности, г/см²	Тип осадка
широта	долгота	глубина, м			
28°59′ с.ш.	125°41′ з.д.	4000	0,3	0,2	Красная глина
24°22′ »	125°00′ »	4330	1×2×2	1,4	» »
7°41′ »	125°37′ »	4416	0,6	0,4	» »
10°19′ »	125°27′ »	4580	0,9	0,6	» »
15°00′ »	125°26′ »	4380	1	0,7	» »
8°05′ »	125°25′ »	4453	1	0,7	» »
8°09′ »	125°02′ »	4360	1	0,7	» »
16°02′ »	125°01′ »	4354	1×2×2	1,6	» »
19°00′ »	121°53′ »	4138	0,2	0,1	» »
19°46′ »	114°44′ »	3438	1,5×3×2	1,8	» »
19°20′ »	114°12′ »	3480	3×3×1	2,3	» »
10°53′ »	105°07′ »	3275	1	1,0	—
1°27′ »	116°13′ »	4000	1×1,5×1,5	1,0	Известковый ил
14°59′ ю.ш.	136°02′ »	4465	0,5×1	0,5	Красная глина
13°37′ »	135°31′ »	4337	1,5	1,1	» »
12°51′ »	135°13′ »	4318	0,5	0,4	» »
6°05′ »	132°53′ »	4855	0,5	0,5	Радиоляриевый ил
12°46′ »	143°33′ »	4380	1	0,7	Красная глина
27°20′ с.ш.	116°10′ »	4030	0,5×2×2	1,2	—
9°06′ »	145°18′ »	5400	1,4×2,5×2,7	1,5	Красная глина
10°59′ »	142°37′ »	4978	1,1×0,8×1	0,4	» »
13°07′ »	138°56′ »	4927	1×1×1	1,2	» »
24°18′ »	126°30′ »	4414	0,5×0,8×0,5	0,2	» »
13°37′ ю.ш.	135°31′ »	4337	1	1,2	» »
12°07′ с.ш.	164°52′ в.д.	3290	1,5	1,1	» »
7°03′ ю.ш.	174°12′ »	5378	1,5	1,2	» »
17°28′ »	160°59′ з.д.	4710	1	0,7	» »
17°29′ »	158°40′ »	4890	1	0,7	» »
21°25′ »	177°46′ в.д.	3840	0,5	0,4	» »
43°58′ с.ш.	140°38′ з.д.	4350	1,2	0,9	» »
36°29′ »	146°43′ в.д.	5720	2,5×1×1	0,7	» »
37°15′ »	143°07′ з.д.	5220	2	1,7	» »
16°06′ »	165°45′ »	2400	2×2,5×3	2,1	» »
15°02′ »	162°31′ »	5666	2×1,3×1	0,7	» »
13°05′ »	163°10′ »	5413	1,3×1×1	0,5	» »
14°11′ »	161°08′ »	5632	0,5×1×3	1,4	» »
6°03′ »	169°59′ »	5400	1,5×1,5	1,2	» »
7°47′ »	168°00′ »	4994	2×2,5×2,5	1,9	» »
13°53′ ю.ш.	150°35′ »	3623	3×3×2	2,9	Коралловый песок
29°35′ »	158°58′ »	5252	1,5×1,5×2,5	1,2	Красная глина
26°01′ »	153°59′ »	5038	3×3,5×4	3,0	» »
24°41′ »	154°45′ »	4542	1,1×3×3	2,6	» »
29°09′ »	143°01′ »	4120	2×4×4	3,8	» »
35°50′ »	163°01′ »	4950	2×2×1	2,0	» »
34°25′ »	138°47′ »	4860	0,5	0,8	» »
36°33′ »	137°24′ »	4700	2×1,5×2	0,9	» »
36°23′ »	137°15′ »	4680	1,5	1,1	» »
37°05′ »	137°10′ »	4940	1,5	1,1	» »
40°36′ »	132°49′ »	5120	3	3,0	Известковый ил
35°11′ »	135°32′ »	4700	1	0,7	—
41°24′ »	129°06′ »	4880	2—3	2,2	Красная глина
44°13′ »	127°20′ »	4600	0,5—2,5	1,4	Известковый ил
42°16′ »	125°50′ »	4560	0,5—1,5	0,8	Красная глина
42°50′ »	125°32′ »	4560	0,5×2×2	1,5	Известковый ил
43°07′ »	125°23′ »	4640	2×3×3	2,6	Красная глина
44°23′ »	124°39′ »	4500	2	1,7	» »

Продолжение табл. 12.16А

Место отбора проб			Средний размер конкреций, см	Приблизительная концентрация на поверхности, г/см²	Тип осадка
широта	долгота	глубина, м			
42°00′ ю.ш.	102°00′ з.д.	4240	3,5	3,8	Красная глина
44°08′ »	100°58′ »	4100	1—2	1,2	Известковый ил
57°43′ »	169°12′ в.д.	5288	2×2×3	1,5	Красная глина
54°31′ »	177°12′ з.д.	5274	1×1×1,7	0,6	» »
63°04′ »	178°29′ в.д.	3583	2,5×3,5×1	2,5	Кремнистый ил
64°11′ »	165°56′ з.д.	2932	2,3×2,5×2,5	2,5	» »

Таблица 12.16Б

Концентрация железо-марганцевых конкреций по данным дночерпательных проб

Место отбора проб			Площадь, покрытая конкрециями, %	Приблизительная концентрация на поверхности, г/см²	Приблизительная концентрация на поверхности, по данным фотографирования на соседних станциях, г/см²
широта	долгота	глубина, м			
24°56′ с.ш.	139°51′ з.д.	4368	4,1	0,05	—
25°00′ »	137°19′ »	4645	20,1	0,18	—
19°59′ »	113°57′ »	3820	6,2	0,11	0,60
19°57′ »	126°06′ »	4576	25,0	0,23	0,36
20°00′ »	130°01′ »	5005	6,7	0,11	—
24°00′ »	179°58′ в.д.	5815	22,2	0,40	—
24°00′ »	173°36′ »	5318	50,0	0,60	—
23°57′ »	170°58′ »	5817	10,0	0,17	—
24°02′ »	167°24′ »	6052	16,0	0,60	—
24°01′ »	163°02′ »	5542	36,0	1,00	1,90
		5096	20,0	0,35	

круглые марганцевые конкреции и в западном направлении — фосфоритовые конкреции [69]. В этом районе Гольфстрим обеспечивает поступление свежей воды, одновременно препятствуя накоплению осадков. Атлантический океан беден конкрециями по сравнению с Тихим. Чаще всего они встречаются в районах распространения красных океанических глин. Конкреции образуются в глубоких океанических впадинах, в мелких водах, заливах, морях и даже озерах [62]. В табл. 12.16 приведены сведения о распределении, содержании и размере конкреций, а табл. 12.17 дает некоторое представление об их общих огромных запасах.

Любопытны детали структуры конкреций. В центре обычно находится какой-либо посторонний материал, например, зуб акулы, а вокруг этого ядра образуется конкреция путем нарастания концентрических колец, напоминающих кольца роста на деревьях (фиг. 12.20). Чередование светлых и темных слоев соответствует зонам с высоким и низким содержанием гётита ($FeO \cdot OH$) [3].

Значительное количество аналитических данных получено о химическом составе железо-марганцевых конкреций. Конкреции состоят главным образом из гидратированных окислов марганца и железа (табл. 12.18). В их состав входят также минеральные компоненты из окружающей среды. Конкреции обладают сильно выраженной способностью концентрировать из морской воды такие микроэлементы, как Co, Ni, Zn и Pb. Это видно

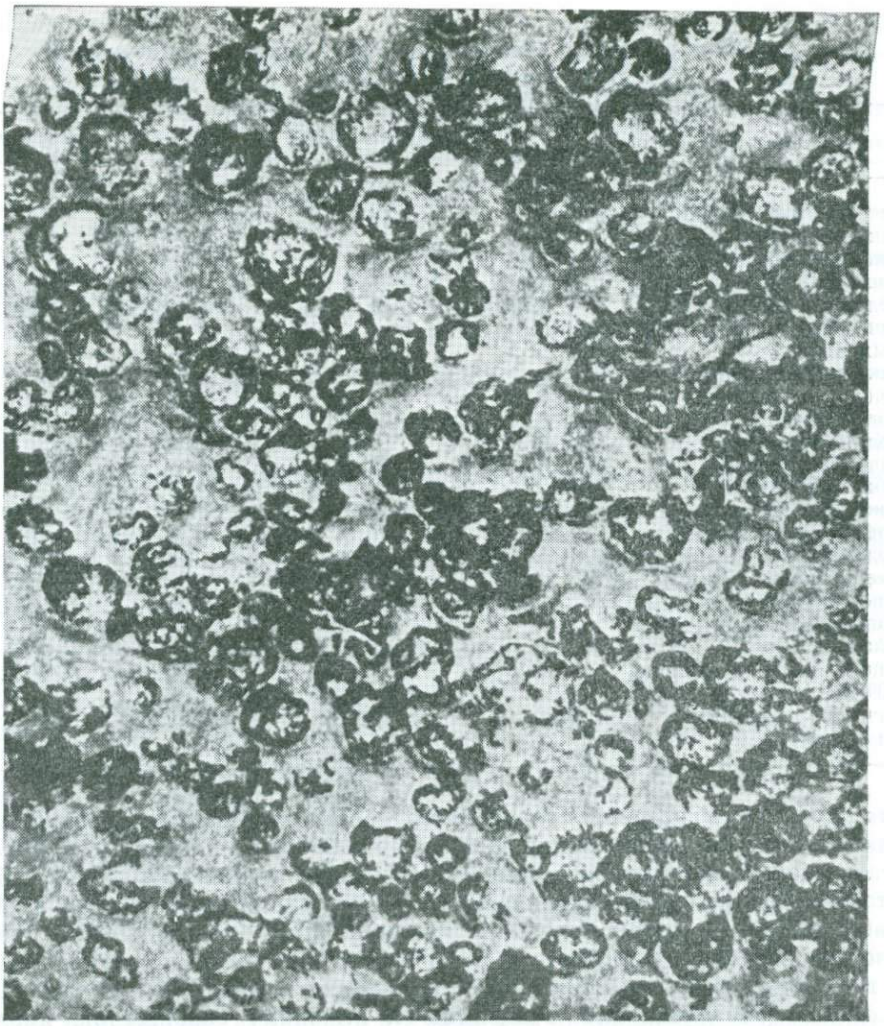
Таблица 12.17

Статистические данные по общему количеству марганцевых конкреций в Тихом океане [64]

Статистические данные	Восточный район	Центральный район	Западный район	В целом для Тихого океана
Количество фотографий	11	13	5	29
Оценка концентрации				
максимальная, г/см^2	1,2	2,5	1,5	2,5
минимальная, г/см^2	0,36	0,9	0,46	0,36
средняя, г/см^2	0,86	1,60	0,90	0,97
Количество дночерпательных проб	5	5	0	10
Оценка концентрации				
максимальная, г/см^2	0,23	1,00	—	1,00
минимальная, г/см^2	0,05	0,17	—	0,05
средняя, г/см^2	0,14	0,56	—	0,35
Количество колонок	24	33	5	62
Оценка концентрации				
максимальная, г/см^2	2,3	3,8	1,2	3,8
минимальная, г/см^2	0,1	0,5	0,4	0,1
средняя, г/см^2	0,89	1,71	0,82	1,32
Общее число измерений	40	51	10	101
Средняя концентрация, по данным всех методов, г/см^2	0,78	1,45	0,86	1,12
Площадь зоны в районе, 10^6 км^2	44,9	62,1	47,2	154,2
Количество конкреций (млрд. т)	350	900	406	1656

из табл. 12.19, в которой сравнивается состав конкреций, морской воды, осадков и кристаллических пород. Меро [64] обобщил данные о химическом составе железо-марганцевых конкреций в виде серии подробных таблиц. Состав конкреций сильно изменяется в зависимости от района (табл. 12.18Б). В табл. 12.20 приведены некоторые максимальные, минимальные и средние значения. Эти колебания иногда бывают систематическими, отражая различия в генезисе конкреций. Например, конкреции из центральной части Тихого океана обнаруживают тенденцию к высокому содержанию кобальта ($Mn/Co < 300$), тогда как образцы, отобранные близ Японии или побережья Северной и Южной Америки, обеднены кобальтом и имеют атомное отношение Mn/Co больше 300. Возможно, что в последнем случае конкреции формировались медленно из разбавленных Mn-растворов континентального происхождения, тогда как в первом случае они отложились быстро из морской воды, обогащенной вулканогенными растворами [5].

Это подводит нас к вопросу о происхождении конкреций. Длительное время преобладало мнение о том, что в их образовании принимают участие организмы. Действительно, конкреции содержат заметное количество органического углерода (табл. 12.21), однако это касается почти любой твердой поверхности в океане; во всяком случае, отношения C/N в конкрециях и в тонкозернистых осадках близки между собой [62]. Органические вещества и даже живые организмы на твердых поверхностях в море столь вездесущи, что их присутствие не может свидетельствовать об их функциональной роли. До тех пор пока соответствующие доказательства отсутствуют, участие биологических процессов в образовании конкреций остается в области гипотез. Загадочность, возникшая вокруг проблемы происхождения железо-марганцевых конкреций, вызывает у химика недоумение. Элементы, которые могут существовать в нескольких валентных состояниях, встречаются чаще всего в одном из этих состояний, в частности, марганец, валентность



Ф и г. 12.20. Детали структуры конкреции.

которого изменяется от +2 до +7, предпочитает находиться в форме $Mn(IV)O_2$. Все марганцевые растворы медленно окисляются или восстанавливаются до этой формы. Пример, знакомый каждому химику,— коричневые пленки на колбах со старым раствором перманганата калия. Барнс [6] приводит следующие реакции образования конкреций:

$$Mn^{2+} + \frac{1}{2} O_2 + 2OH^- \rightleftarrows MnO_2 + H_2O; \tag{12.8}$$

$$5Mn^{2+} + 2O_2 + 10OH^- \rightleftarrows 4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O; \tag{12.9}$$

$$4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows 5MnO_2 + 3H_2O. \tag{12.10}$$

Барнс указывает, что решающим параметром является парциальное давление растворенного кислорода. По его мнению, равновесие и кинетические процессы контролируются гидростатическим давлением, хотя пока не совсем ясно, каким именно образом. Проблема заключается, следовательно, не столько в химизме процесса осаждения, сколько в источнике Mn^{2+}.

Таблица 12.18А

Состав железо-марганцевых конкреций [23]

Анализы железо-марганцевых конкреций (вес.% окислов)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe	22,44	14,0	12,16	15,3	11,4	17,0	14,6	9,6	12,4	—	14,0	17,5	14,58
Mn	32,04	19,0	19,18	—	—	—	—	23,2	20,5	—	24,2	16,3	22,06
Al	2,95	0,73	2,87	—	—	—	—	1,59	—	0,2 2,0	2,9	3,1	2,36
Sb	н.о.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	0,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,17	0,31
Bi	н.о.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Be	н.о.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0001 0,0003	—	—	—
B	0,005	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01 0,03	0,029	0,03	0,0295
Cd	0,0010	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0003 0,001	—	—	0,0010
Ca	0,27	—	1,81	—	—	—	—	2,21	—	Присут.	1,9	2,7	1,78
Cr	<0,0005	—	—	—	—	—	—	—	—	<0,0005	0,001	0,002	<0,001
Co	0,23	0,28	0,36	0,30	0,39	0,17	0,29	0,50	0,59	0,002 0,006	0,35	0,31	0,34
Cu	0,59	0,55	—	0,12	0,39	0,29	0,27	0,06	—	0,003 0,01	0,53	0,20	0,33
Ga	0,0024	—	—	—	—	—	—	—	—	<0,0005	0,001	—	0,0017
Ge	0,0007	—	—	—	—	—	—	—	—	<0,0010	—	—	—
La	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,016	—	0,023
Pb	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01 0,03	0,09	0,10	0,15
Mg	0,27	—	1,47	1,8	1,6	1,8	1,7	1,15	—	0,1 1,0	1,7	1,7	1,47
Mo	0,054	—	—	0,044	0,056	0,054	0,051	0,20	—	<0,0005	0,052	0,035	0,068
Ni	0,60	0,46	0,47	0,56	0,49	0,68	0,58	0,63	0,42	0,01 0,003	0,99	0,42	0,57
P	0,17	0,54	0,18	—	—	—	—	0,22	—	0,1 1	—	—	0,28
K	1,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	0,7	1,00
Sc	0,0010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001	0,002	0,0013
Ag	0,0019	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0003		0,0011
Na	2,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,6	2,3	2,55
Si	—	—	8,05	7,2	10,0	8,5	8,6	4,06	—	0,3 3,0	9,4	11,0	8,35
Sr	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,081	0,09	0,10
Tl	0,013	—	—	0,007	0,007	0,007	0,007	—	—	—	—	—	0,007
Sn	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0001 0,0003	—	—	—
Ti	0,56	0,81	0,60	0,38	0,81	0,37	0,52	0,55	—	Присут.	0,67	0,80	0,61
W	0,009	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	0,064	—	—	0,047	0,053	0,060	0,053	0,073	—	0,0003 0,0018	0,054	0,07	0,059
Y	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,016	0,018	0,012
Zn	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01 0,03	0,047	—	0,35
Zr	0,012	0,0064	—	—	—	—	—	—	—	—	0,063	0,054	0,034

н.о. — не обнаружено.

1 — Райли и Синхасени (1958); растворимая в кислотефракция 3 конкреций из Тихого океана.
2 — Голдберг (1954); среднее по 33 конкрециям с 11 станций в восточной части Тихого океана.
3 — Скорнякова и др. (1962); среднее по 31 конкреции из Тихого океана.
4 — Виллис и Аренс (1962); 8 конкреций из Атлантического океана.
5 — Виллис и Аренс (1962); 7 конкреций из Тихого океана.
6 — Виллис и Аренс (1962); 4 конкреции из Индийского океана.
7 — Виллис и Аренс (1962); среднее по 19 указанным выше конкрециям.
8 — Диц (1955); по данным анализа одной конкреции с подводного поднятия Джилберт, Тихий океан.
9 — Диц (1955); 4 марганцевые корки и конкреции из Тихого океана.
10 — Манхейм (1961); полуколичественные анализы наружного слоя конкреции из Балтийского моря.
11 — Меро (по Арренiусу [3]); средний состав тихоокеанских конкреций.
12 — Меро (по Арренiусу [3]); средний состав атлантических конкреций.
13 — Средние значения, полученные по данным настоящей таблицы (за исключением колонки 10).

Таблица 12.18Б

Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана, вес.% [87]

	Станция [1]																
	3633	3802	3899	3996а	3996б	4080	4090а	4090б	4090в	4104	4191а	4191б	4191в	4281	4351	4370	HD-4	BDB-15
SiO_2	13,31	14,71	26,61	15,31	13,82	27,72	18,75	18,20	22,88	31,59	29,89	18,59	22,05	14,05	12,97	15,34	1,11	12,51
Al_2O_3	5,23	6,31	8,54	4,96	3,69	6,85	6,34	5,12	5,97	7,63	8,75	5,68	4,97	5,29	4,98	5,88	1,06	5,34
TiO_2	1,76	0,76	1,57	0,79	0,95	0,68	1,38	0,94	0,84	0,74	0,70	1,04	1,04	0,58	1,00	1,17	1,74	1,09
Fe_2O_3	20,53	10,32	27,16	17,16	21,17	15,47	17,34	15,11	15,94	12,75	10,42	14,99	17,93	11,85	17,03	20,86	16,41	18,34
MnO	22,20	31,43	6,53	24,56	21,13	16,84	20,37	24,14	20,59	17,10	16,25	21,79	19,66	30,36	26,08	20,75	30,72	24,63
NiO	0,42	0,95	0,06	0,83	0,54	0,37	0,52	0,81	0,78	0,55	0,75	0,75	0,47	1,20	0,67	0,52	0,39	1,03
CoO	0,67	0,31	0,10	0,25	0,18	0,28	0,42	0,40	0,46	0,40	0,15	0,31	0,45	0,56	0,59	0,46	1,93	0,49
CaO	2,50	3,00	3,07	2,81	2,19	2,17	2,19	1,93	2,30	2,70	1,81	2,24	2,60	2,46	2,46	2,20	4,01	2,82
MgO	2,26	3,96	0,40	2,17	2,18	2,47	2,24	2,57	2,86	2,43	2,89	2,22	2,45	3,23	3,01	2,72	2,74	3,35
P_2O_5	0,40	0,43	0,48	0,31	0,46	0,35	0,49	0,48	0,36	0,31	0,26	0,45	0,42	0,36	0,38	0,50	0,49	0,64
Потери при прокаливании	27,72	21,77	20,17	25,97	27,27	20,77	23,91	21,87	22,80	20,14	19,87	25,57	24,31	24,10	27,09	26,99	33,84	24,66
Активный кислород	4,45	6,76	1,31	5,27	4,50	3,65	4,32	5,22	4,59	3,55	3,36	4,92	3,95	6,51	5,70	4,52	7,00	5,30

	Станция [2]												
	3150	3729	4074	4217	4265а	4265б	4331	4359	4362а	4362б	CD-47a	HD-47b	HD-72
SiO_2	6,09	13,53	30,87	19,63	7,18	11,40	14,20	20,30	13,10	11,63	10,91	10,06	14,99
Al_2O_3	1,04	4,09	8,21	6,50	3,52	4,97	2,84	7,42	3,65	3,22	7,93	4,90	1,24
TiO_2	1,16	1,24	0,66	0,75	—	—	1,85	1,22	1,11	1,80	0,61	0,65	0,39
Fe_2O_3	11,10	27,80	15,30	20,08	1,22	1,72	25,27	14,59	16,12	18,84	13,00	14,22	19,49
MnO	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	3,90	2,65	4,35	Н.о.	6,31	6,70	Н.о.	Н.о.	2,38
MnO_2	53,60	22,42	19,00	24,05	57,30	52,00	21,25	27,27	27,89	27,84	38,30	38,20	35,14
NiO	0,53	0,50	0,28	0,55	0,16	0,23	0,34	0,68	0,62	0,51	1,57	1,16	0,35
CoO	0,51 0,53	—	0,15 0,17	0,16 0,18	Сл.	Сл.	0,59	0,41	0,60	0,65	0,27	0,21 0,29	0,34
MgO	2,74	1,79	1,86	1,85	1,74	2,20	0,70	2,08	1,33	1,20	3,90	3,35	3,23
CaO	2,65	2,21	2,61	2,68	3,19	2,56	3,25	3,30	3,92	3,09	2,45	3,34	1,64
Na_2O	2,16	2,09	2,98	2,94	5,15	4,87	2,36	2,60	2,64	2,27	2,67	2,57	1,90
K_2O	1,46	0,76	1,16	1,04	0,87	1,16	0,63	1,11	0,97	0,80	1,21	0,99	1,54
H_2O^-	7,27	8,59	10,30	12,11	8,43	8,15	13,70	11,85	13,36	13,29	8,76	10,36	8,66
H_2O^+	8,23	13,07	5,62	6,33	7,14	7,17	7,87	6,72	7,23	7,48	8,47	9,16	7,79
CO_2	0,48	1,03	Н.о.	—	0,18	0,70	0,56	0,53	0,57	0,60	—	0,45	н.о.
BaO	1,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	0,05	0,11	—	—	—	—	—	—	0,08	0,08	—
CuO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,28	0,22	—

[1] Анализы выполнены в Ин-те океанологии АН СССР.
[2] Анализы выполнены в ИГЕМ АН СССР.

Таблица 12.19

Сравнение среднего химического состава железо-марганцевых конкреций из Тихого океана с кларковым содержанием элементов в морской воде и земной коре, вес.% [87]

Элемент	Конкреции		Морская вода	Земная кора	Базальты	Граниты	Современные осадки	
	а	б					карбонатные	красные глины
B	—	0,029	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-8}$	0,0005	0,008	0,0055	0,023
Na	—	2,6	1,05	2,40	1,8	2,71	2,0	4,0
Mg	1,47	1,7	0,13	2,35	4,6	5,5	0,4	2,1
Al	2,87	2,9	$1\cdot10^{-6}$	7,45	7,8	7,7	2,0	8,4
Si	8,05	9,4	—	—	23,0	33,0	3,2	25,0
P	0,18	—	Изменяется	0,12	0,11	0,076	0,035	0,15
K	—	0,8	$3{,}8\cdot10^{-2}$	2,35	0,83	3,6	0,29	2,5
Ca	1,81	1,9	$4\cdot10^{-2}$	3,25	7,6	1,29	31,24	2,9
Sc	—	0,001	$4\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-4}$	0,003	0,001	0,0002	0,0019
Ti	0,60	0,67	$1\cdot10^{-7}$	0,61	1,3	0,23	0,077	0,46
V	—	0,054	$3\cdot10^{-7}$	0,02	0,0230	0,0066	0,002	0,012
Cr	—	0,001	$1\cdot10^{-2}$	0,03	0,017	0,0013	0,0011	0,009
Mn	19,18	24,2	$1\cdot10^{-7}$	0,10	0,15	0,0046	0,1	0,67
Fe	12,16	14,0	$1\cdot10^{-7}$	4,20	8,65	2,19	0,9	6,5
Co	0,36	0,35	$4\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-3}$	0,0048	0,0004	0,0007	0,0074
Ni	0,47	0,99	$2\cdot10^{-7}$	0,02	0,013	0,001	0,003	0,022
Cu	—	0,55	$2\cdot10^{-7}$	0,01	0,0087	0,002	0,003	0,025
Zn	—	0,047	$5\cdot10^{-7}$	0,02	0,01	0,005	0,0035	0,016
Ga	—	0,001	$3\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-4}$	0,0017	0,0017	0,0013	0,002
Sr	—	0,081	$8\cdot10^{-4}$	0,035	0,046	0,027	0,2	0,018
Y	—	0,018	—	—	0,0021	0,0038	0,0042	0,009
Zr	—	0,063	—	0,025	0,014	0,016	0,002	0,015
Mo	—	0,052	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	0,0003	0,0027
Ag	—	0,0003	$1{,}5\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$
Ba	—	0,18	$5\cdot10^{-8}$	0,05	0,033	0,063	0,019	0,25
La	—	0,016	$3\cdot10^{-8}$	—	0,0015	0,005	0,001	0,011
Yb	—	0,0031	—	—	$2\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	0,0001	0,0015
Pb	—	0,09	$5\cdot10^{-7}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-4}$	0,0017	$9\cdot10^{-4}$	0,008

а — среднее по данным химических анализов Ин-та океанологии и ИГЕМ АН СССР.
б — среднее по данным рентгено-спектральных определений Меро.

Таблица 12.20

Состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана [87]

Элемент	Содержание, вес.%			Элемент	Содержание, вес.%		
	минимальное	максимальное	среднее		минимальное	максимальное	среднее
B	0,007	0,06	0,029	Ni	0,16	2,0	0,99
Na	1,5	4,7	2,6	Cu	0,028	1,6	0,53
Mg	1,0	2,4	1,7	Zn	0,04	0,08	0,047
Al	0,8	6,9	2,9	Ga	0,0002	0,003	0,001
Si	1,3	20,1	9,4	Sr	0,24	0,16	0,081
K	0,3	3,1	0,8	Y	0,033	0,045	0,016
Ca	0,8	4,4	1,9	Zr	0,009	0,12	0,063
Sc	0,001	0,003	0,001	Mo	0,01	0,15	0,052
Ti	0,11	1,7	0,67	Ag	—	0,0006	0,0003
V	0,021	0,11	0,094	Ba	0,08	0,64	0,18
Cr	0,001	0,007	0,001	La	0,009	0,024	0,016
Mn	8,2	52,2	24,2	Yb	0,0013	0,0066	0,0031
Fe	2,4	26,6	14,0	Pb	0,02	0,36	0,09
Co	0,014	2,3	0,35				

Таблица 12.21

Содержание органического и карбонатного углерода в железо-марганцевых конкрециях [62]

Судно и место взятия образца	Описание	$C_{общ}$	$C_{орг}$	CO_2
Челленджер, Тихий океан, ст. 276, 4260 м	Крупная (25 см) плотная черно-серая конкреция	0,07	0,03	0,14
Челленджер, Тихий океан, ст. 289, 4590 м	?	—	0,37	—
Чейн, Индийский океан, 1°37′ ю. ш., 58°37′ в. д., 3870 м	Темная коричневато-черная хрупкая масса	0,17	0,12	0,16
Атлантис II, плато Блейк, 30°53′ с. ш., 78°47′ з. д., 800 м	«Картофельная руда», мелкая конкреция	1,13	0,11	3,8
Госнолд, залив Мэн, смешанная проба	Черные марганцевые корки толщиной 1—4 мм на валунах изверженных пород	2,72	2,60	0,42
Меотид, Черное море, 44°35′ с. ш., 33°17′ в. д., 70—120 м	Конкреции на раковинах *modiolus*, среднее 3 анализов	3,84	2,75	4,00
Ермак, Баренцево море, около 78°7′ с. ш., 63°33′ з. д., 340 м	Среднее 2 анализов, коричневые плитки неправильной формы	2,73	1,48	4,60
Скагеррак и *Аранда*, Балтийское море, 50—100 м	Смешанная проба, несколько десятков корок на гальках и валунах	2,70	2,50	0,74
Рижский залив (Балтийское море), 24—48 м	Среднее 9 анализов, конкреции и корки	2,50	1,61	3,27
Финская озерная руда	Среднее 20 анализов, из 12 озер	—	1,45	—
Шведская озерная руда	Смешанная проба, южная и центральная Швеция	1,74	1,66	0,28

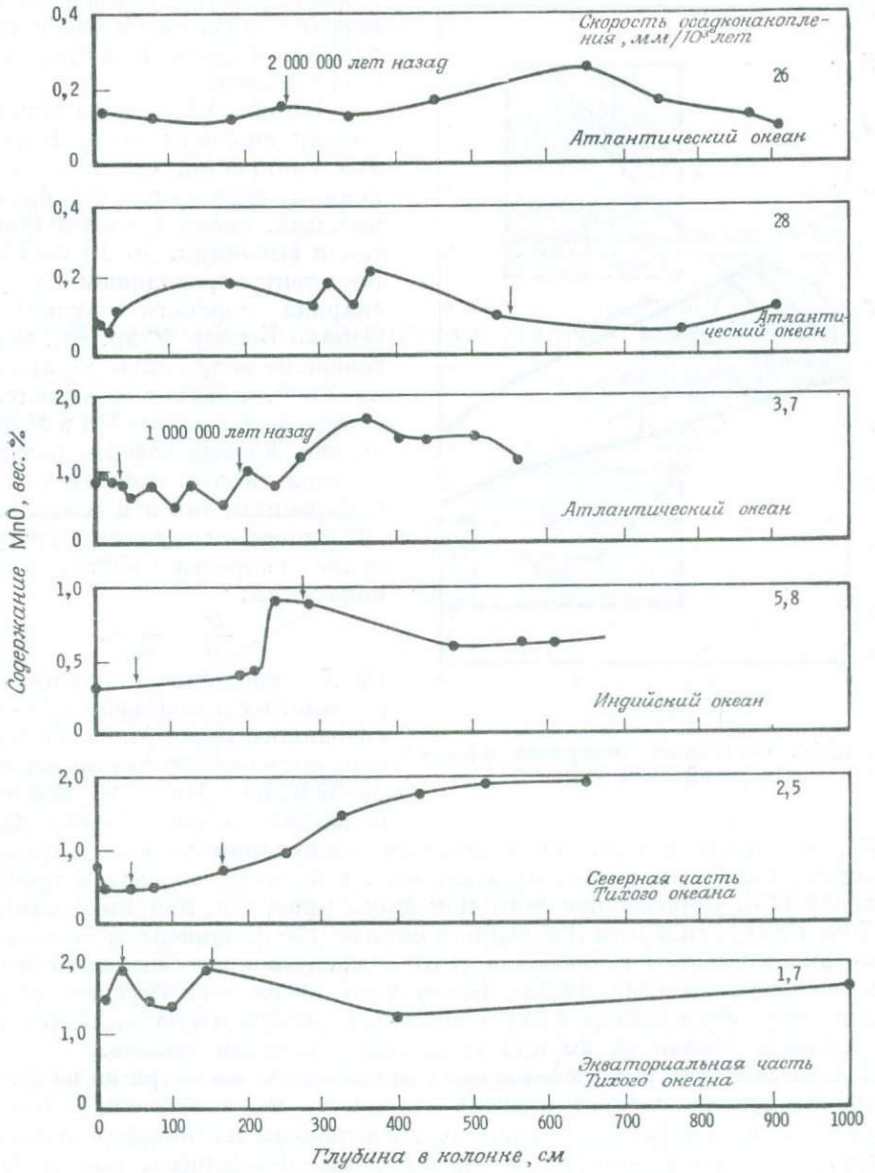
Таблица 12.22

Скорость роста железо-марганцевых корок и конкреций в мелководных морских зонах [62]

Район	Глубина, м	Соленость, ‰	Приблизительная скорость роста, мм/1000 лет
Атлантический океан (плато Блейк)	300—900	35—26	0,1—?
Атлантический океан, (залив Мэн, банки северной Англии и Ньюфаундленда)	50—200	32—35	20—500
Балтийское море (центральная и северная части, Финский залив)	15—220	3,5—12	20—1000
Баренцево море	170—1000	34—36	1—500
Черное море	60—150	18—19	50—1000
Каспийское море	20	?	100—1000
Карское море	30—120	26—34	10—1000
Северное море (эстуарий реки Клайд)	25—160	32—34	50—1000
Тихий океан (южная Калифорния)	120—800	35—36	?
Тихий океан (Япония)	114—260	35	?
Печорское море	Переходная зона между Баренцевым и Карским морями		
Южно-Китайское море	Плохо документировано		
Белое море	30—160	26—32	50—3000

По всей вероятности, имеются два источника, оба из которых важны: морская вода над поверхностью раздела с осадком и иловая вода подстилающего осадка [62]. Содержание марганца в морской воде увеличивается в результате подводной вулканической деятельности (см. выше). Голдберг и Арениус [39] подчеркнули, однако, что содержания Mn и Fe в морской воде и морских осадках могут быть обусловлены теми количествами, которые поступают благодаря одному речному стоку. Вероятная последовательность процессов представляется в следующем виде:

1. Слабощелочная морская вода (pH 8), богатая растворенным O_2, насыщена растворенными Mn и Fe.



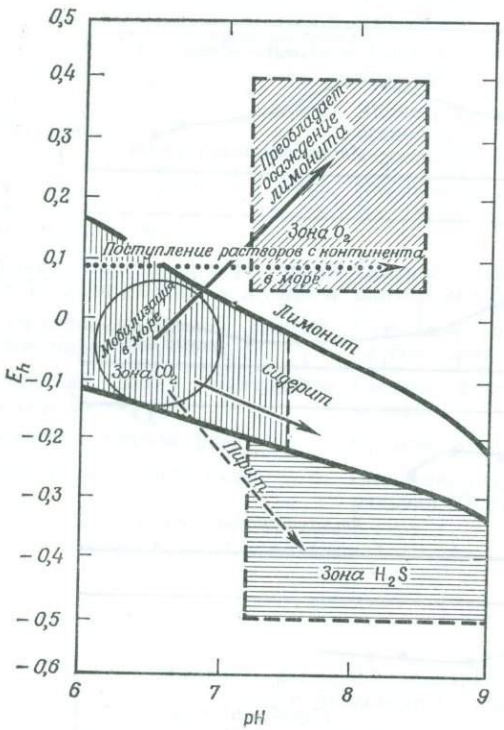
Ф и г. 12.21. Распределение марганца по вертикали некоторых колонок глубоководных осадков [8].

2. Гидроокислы этих элементов выпадают из раствора и образуют коллоидные частицы, которые эффективно извлекают микроэлементы по мере агрегации и осаждения.

3. Опустившись, частицы перемещаются вдоль морского дна до тех пор, пока они не соприкасаются с какой-либо поверхностью, в частности заряженной, которая может нейтрализовать их заряд и к которой они могут прикрепиться.

4. Растущая конкреция может продолжать концентрирование микроэлементов путем адсорбции.

5. Согласно одной из гипотез, растущие конкреции каким-то образом перекатываются по морскому дну, пока не достигают определенного критического размера, при котором дальнейшее их перемещение становится невозможным. Затем они перекрываются осадком и в таком виде сохраняются.



Ф и г. 12.22. Осаждение минералов железа в морской среде [15].

В табл. 12.22 даны некоторые оценки скорости роста мелководных конкреций. Согласно определениям, скорости могут быть как низкими, около 1 мм/100 000 лет, так и высокими, до 10 см/100 лет (на электропроводящем материале снаряда морского орудия) [62]. Однако Бендер и др. [8], использовавшие результаты датирования по Th^{230}, пришли к выводу, что скорость осаждения Mn в Мировом океане, вообще говоря, почти постоянна, и это относится как к конкрециям, так и к осадкам. Эти исследователи вывели простое уравнение скорости роста радиуса конкреций:

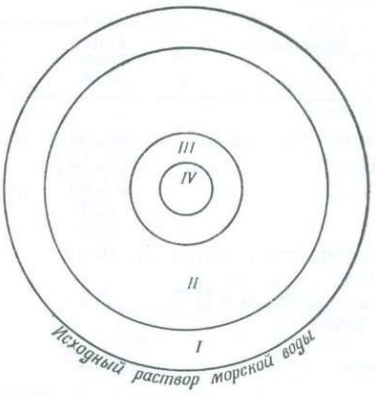
$$\frac{dr}{dt} = \frac{S}{4\rho f}, \qquad (12.11)$$

где S — скорость накопления MnO, ρ — плотность конкреции, f — часть связанного с ней MnO. Те же исследователи приводят профили распределения MnO в некоторых колонках осадков (фиг. 12.21).

В дополнение к железо-марганцевым конкрециям железо встречается в морских осадочных рудах, отлагавшихся в болотах, маршах и прибрежных водах [15]. Образование того или иного минерала, например лимонита (60—70% Fe_2O_3), сидерита ($FeCO_3$) или пирита (FeS_2), зависит от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и кислотности — щелочности (pH) окружающей среды (фиг. 12.22). Кроме того, не следует упускать из виду тот факт, что цвет красных глин, слагающих значительную часть пелагических осадков, обязан своим происхождением окислам железа.

Нельзя забывать и о фосфоритовых отложениях; несмотря на их биогенное происхождение следует коротко упомянуть их в настоящем разделе. Фосфориты, или фосфатные породы, распространены на шельфах некоторых районов, особенно у побережья Калифорнии. Фосфориты, как и MnO_2, стречаются в виде конкреций. В табл. 12.23 приведены результаты нескольких анализов.

Наконец, скажем несколько слов о крупных залежах соли, накопившейся при усыхании мелководных изолированных древних морей [16]. При упаривании морской воды из рассола выпадают различные соли (табл. 12.24), вначале наименее растворимые, в конце наиболее растворимые.

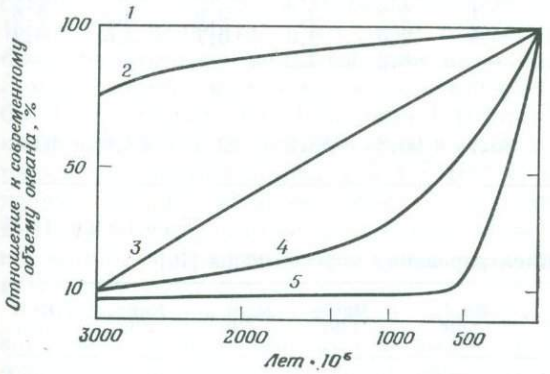


Фиг. 12.23. Основные стадии испарения морской воды [16].
I — известняк и доломит; II — гипс; III — каменная соль (+ гипс); IV — минералы Na, Mg и K.

Этот закономерный ряд начинается известняком ($CaCO_3$) и доломитом [$CaMg \cdot (CO_3)_2$] и заканчивается такими солями, как хлориды Na и K (фиг. 12.23).

7. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ЗЕМНЫХ ОКЕАНОВ

Откуда взялись вода и компоненты солевого состава океанов Земли? Каким образом менялся их объем в геологическом прошлом? Кажется, Декарт заметил, что нет ни одного мнения, которое было бы абсурдным настолько, чтобы философы того или иного времени не взялись его отстаивать. Думается, что это довольно циничное замечание весьма уместно по отношению к теориям химического происхождения и эволюции океанов. Например,



Фиг. 12.24. Основные теории относительно объема океанов в геологическом прошлом [71].
1 — вся вода первоначально находилась на поверхности Земли; *2* — большая часть воды первоначально находилась на поверхности Земли; *3* — вода поступала из глубин Земли с постоянной скоростью; *4* — вода поступала из глубин Земли с возрастающей скоростью; *5* — большая часть воды поступала из глубин Земли начиная с кембрия.

по вопросу об объеме океана предложены теории, исходящие из крайне противоположных позиций (фиг. 12.24). Согласно одним из этих теорий, объем океанов оставался в основном таким же, как сейчас, согласно другим океаны относительно молоды, а остальные теории охватывают весь спектр от медленного до быстрого становления океанов. Однако, чтобы не вдаваться в поспешную критику, следует вспомнить, что расхождение во мнениях бывает прямым следствием проблем исключительной сложности. Руби [73] предупреждает, что история атмосферы и гидросферы Земли «не может быть расшифрована до тех пор, пока не разрешены другие проблемы земной истории». Он с сожалением признал, что его доклад на тему «Геологическая история морской воды» удачнее следовало бы озаглавить «Проблема источника морской воды и ее значение практически для всего остального».

Ввиду огромной сложности этой проблемы и наличия лишь отрывочных данных достигнутые успехи представляются еще более весомыми. После основополагающей работы Конвэя [25] Холланд [47] отмечает три основные вехи в этом направлении исследований: концепцию Руби [73] относительно

Таблица 12.23А

Состав фосфоритов [64]

Химический состав фосфоритовых конкреций из района Калифорнийского бордерленда [1]

Компонент	Графическое местоположение					
	банка Форти-Майл	каньон Санта-Моника	каньон Редондо	банки внешнего шельфа	банка Сэрти-Майл	эскарп Паттон
CaO	47,35	45,43	45,52	46,58	37,19	47,41
$R_2O_3^2$	0,43	0,30	2,03	0,70	3,93	1,40
P_2O_5	29,56	29,19	28,96	29,09	22,43	29,66
CO_2	3,91	4,01	4,30	4,54	4,63	4,87
F	3,31	3,12	3,07	3,15	2,47	3,36
Органическое вещество	0,10	1,90	2,25	0,44	0,35	1,50
Нерастворимый в HCl остаток	2,59	3,57	4,45	3,57	20,99	2,12
Сумма	87,25	87,52	90,58	88,07	91,99	90,32

[1] Сумма в вес.%. Остаток представлен в основном $MgCO_3$, H_2O и растворимым SiO_2.
[2] R означает металлы.

Таблица 12.23Б

Химический состав фосфоритов из различных районов земного шара [1]

Компонент	Морское дно		Суша					
	банка Форти-Майл, у Калифорнии	банка Агалбас, у южной Африки	Айдахо	Флорида	Советский Союз	остров Кюрасао	Тунис	Марокко
CaO	47,4	37,3	48,0	36,4	27,9	50,0	44,3	51,6
R_2O_3	0,43	9,4	1,2	12,7	3,5	—	—	—
P_2O_5	29,6	22,7	32,3	31,2	17,9	37,9	29,9	32,1
CO_2	3,9	7,1	3,1	2,2	3,7	3,9	5,8	5,8
F	3,3	—	0,5	2,0	2,0	0,7	3,6	4,2
Органическое вещество	0,1	—	—	6,2	3,2	—	—	—
Сумма	84,7	76,5	85,1	90,8	58,2	92,5	83,6	93,4

[1] Состав в вес.%.

Таблица 12.24

Соль, осажденная при концентрировании морской воды [16]

Плотность	Объем, л	$CaCO_3$, г/кг	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, г/кг	NaCl, г/кг	$MgCl_2$, г/кг	$MgSO_4$, г/кг	NaBr, г/кг	KCl, г/кг
1,026	1,000	—	—	—	—	—	—	—
1,050	0,533	0,0642	—	—	—	—	—	—
1,126	0,190	0,0530	0,5600	—	—	—	—	—
1,202	0,112	—	0,9070	—	—	—	—	—
1,214	0,095	—	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	—	—
1,221	0,064	—	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	—	—
1,236	0,039	—	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	—
1,257	0,0302	—	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	—
1,278	0,023	—	—	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	—
1,307	0,0162	—	—	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	—
Всего осадилось		0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	—
Соль в последнем рассоле (г)		—	—	2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Сумма (г)		0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339

избыточных летучих компонентов; оценку геологически короткого времени жизни катионов в океане (Барт [7]; Голдберг и Аррениус [39]; Голдберг [37]); и наконец, работу Силлена [84] о механизме контроля pH в морской воде.

Первая мысль, возникающая при рассмотрении проблемы происхождения воды Мирового океана,— ее образование при конденсации первичной газовой оболочки по мере остывания горячей Земли. Однако эта гипотеза оказалась несостоятельной. Таких газов, как неон, аргон, криптон и ксенон, на Земле в 10^6—10^{10} раз меньше, чем в атмосфере звезд, по-видимому, благодаря тому, что эти инертные газы, не связанные химически, были утеряны нашей планетой. Действительно, как и следовало ожидать, наиболее значительные расхождения относятся к легким газам. Аналогичным образом газы близкого молекулярного веса — H_2O, N_2, O_2, CO и CO_2 — должны были покинуть атмосферу первичной Земли. Поскольку этого не произошло, напрашивается вывод, что они находились не в свободном, а в химически связанном или поглощенном состоянии в составе веществ конденсированных фаз Земли [73]. Впоследствии эти газы освободились благодаря вулканической и подземной гидротермальной деятельности, а после того, как Земля достаточно остыла, скопились в виде океанов. Резкая разница между Землей и Марсом вполне совместима с подобной точкой зрения. Атмосфера Марса сильно разрежена в результате утечки газов с этой планеты. В отличие от огромных океанов Земли, которые, без сомнения, представляются наблюдателю из космоса ее наиболее эффектным внешним признаком, на поверхности Марса осталось лишь столько влаги, сколько необходимо для образования вечного инея. Кроме того, если поверхность континентов Земли несет на себе следы вулканизма и других титанических геологических процессов, то на гладкой поверхности Марса почти нет признаков проявлений вулканической или другой деятельности, подобной той, благодаря которой вода поступила в океаны на Земле [71].

Однако количество воды в океане столь огромно! Можно ли себе представить, что вся эта вода была выжата из недр планеты? Несомненно, да. Руби [73] подсчитал, что даже при современном дебите, который может быть значительно меньшим, чем на ранних этапах геологической истории Земли, горячие источники на континентах и на дне океана поставляют около $6{,}6 \cdot 10^{16}$ г воды в год. За период $3 \cdot 10^9$ лет это составит $2{,}0 \cdot 10^{26}$ г воды. Руби оценивает общее количество воды в атмосфере, гидросфере, биосфере и в ископаемых осадочных породах в $1{,}7 \cdot 10^{24}$ г, что составляет всего 0,8% общего дебита. Таким образом, если из первичного магматического источника поступала даже весьма небольшая часть общего количества воды, горячие источники в течение длительного геологического времени могли принести всю массу воды земных океанов.

В настоящее время мнения, по-видимому, едины в том, что океаны образовались согласно описанной выше схеме. Однако имеются разногласия относительно деталей процесса развития океанов. Ископаемые остатки свидетельствуют о том, что объем океанов в течение последней 1/6 части геологического времени оставался относительно постоянным. Однако наличие атоллов и плосковершинных подводных гор в Тихом океане, захороненных в глубоководной части океана остатков мелководных живых существ и удивительная маломощность некоторых осадочных толщ могут свидетельствовать в пользу того, что океаны относительно молоды. Если это так, то около 1/4 части всей воды океана появилось на поверхности Земли после мезозойской эры, в течение 1/13 или 1/14 части геологического времени [71]. В то же время нет никаких доказательств прогрессирующего затопления континентов, чего следовало бы ожидать, если бы объем океана постоянно увеличивался [65].

Незначительные изменения объема океана (5—10%) происходили вследствие роста или таяния ледниковых покровов.

Таблица 12.25

Химические элементы в морской воде и земной коре [89]

Элемент	Морская вода, $S = 35‰$, мг/кг	Потенциальное «питание» в составе 600 г породы (мг/кг морской воды)	Относительное содержание при растворении
Кремний	4	165 000	0,002
Алюминий	0,5	53 000	0,001
Железо	0,02	31 000	0,0001
Кальций	408	22 000	1,9
Натрий	10 769	17 000	65
Калий	387	15 000	2,6
Магний	1 297	13 000	10
Титан	—	3 800	?
Марганец	0,01	560	0,002
Фосфор	0,1	470	0,02
Углерод	28	300	9
Сера	901	300	300
Хлор	19 353	290	6 700
Стронций	13	250	5
Барий	0,05	230	0,02
Рубидий	0,2	190	0,1
Фтор	1,4	160	0,9
Хром	Присутствует	120	?
Цирконий	—	120	?
Медь	0,01	60	0,02
Никель	0,0001	60	0,0002
Ванадий	0,0003	60	0,0005
Вольфрам	—	41	?
Литий	0,1	39	0,2
Церий	0,0004	26	0,002
Кобальт	Присутствует	24	?
Олово	Присутствует	24	?
Цинк	0,005	24	0,02
Иттрий	0,0003	19	0,002
Лантан	0,0003	11	0,003
Свинец	0,004	10	0,04
Молибден	0,0005	9	0,005
Торий	$< 0{,}0005$	6	0,01
Цезий	0,002	4	0,05
Мышьяк	0,02	3	0,7
Скандий	0,00004	3	0,001
Бром	66	3	2 000
Бор	4,7	2	240
Уран	0,015	2	0,8
Селен	0,004	0,4	1,0
Кадмий	Присутствует	0,3	?
Ртуть	0,00003	0,3	0,001
Иод	0,05	0,2	25
Серебро	0,0003	0,06	0,5
Золото	0,056	0,003	0,3
Радий	0,093	0,066	0,05

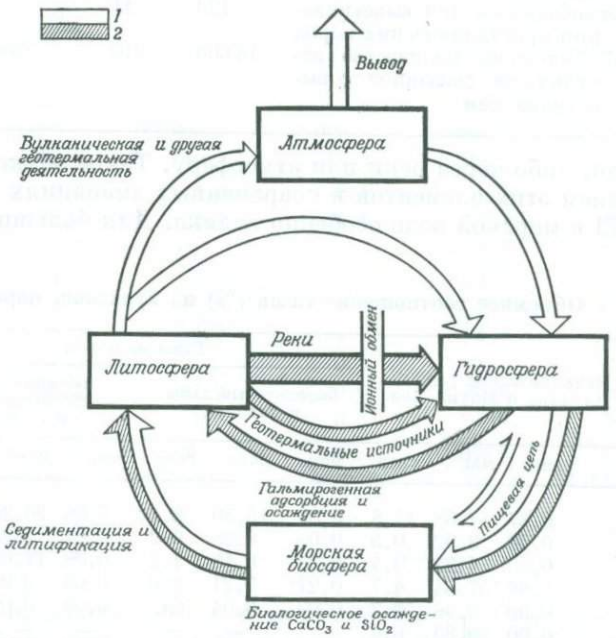
Ответ на наш второй вопрос — откуда появились электролиты в морской воде — вполне очевиден: из твердой фазы Земли, однако пути их поступления в океан значительно менее известны. Тщательное изучение и сравнение элементарного состава морской воды и земной коры весьма поучительно (табл. 12.25). Интуиция снова нас обманула: из табл. 12.25, несомненно, следует, что между распространенностью элементов в литосфере и морской воде нет прямой связи и что электролиты поступили в морскую воду не просто путем выщелачивания из земной коры. Однако по мере более пристального изучения последней графы этой таблицы оказывается, что она иллюстрирует многие наиболее фундаментальные законы морской химии, описан-

Таблица 12.26

Количество ионов в океане в настоящее время и ионный речной сток за 100 млн. лет, моль/см² поверхности Земли [84]

	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_2^{2-}	NO_3^-
Находится в океане	129	15	2,8	2,7	150	8	0,3	0,01
Поступило за 100 млн. лет	196	122	268	42	157	84	342	11

ные в настоящей книге ранее. Выявляется определенный порядок, согласно которому элементы делятся на несколько четко разграниченных категорий. Примем за эталон натрий как элемент, мало участвующий в химических процессах в океане. По отношению к Na большинство остальных элементов разделяют на три группы: с содержаниями в растворе близкими, намного большими и намного меньшими. Очень низкие концентрации свойственны, во-первых, таким элементам, как Si и Al, которые входят в состав чрезвычайно слаборастворимых веществ земной коры, и, во-вторых, таким элементам, как Fe, Mn, Ni, V, которые извлекаются из морской воды в результате процессов осаждения, активной сорбции и образования конкреций. Низкое содержание в морской воде элементов другого подкласса связано с воздействием биологических процессов. Данные, приведенные в табл. 12.25, показывают, что морская вода обеднена P; но к Ca и C это, как ни странно, не относится. Однако, если сравнить содержание Ca^{2+} и CO_3^{2-} в океане с теми их количествами, которые приносятся реками (табл. 12.26), биологическое осаждение $CaCO_3$ становится вполне очевидным. Данные табл. 12.26 свидетельствуют также об извлечении NO_3^- и SO_4^{2-}, причем NO_3^- как более важный биогенный компонент извлекается в 10 раз интенсивнее, чем SO_4^{2-}.



Фиг. 12.25. Цикл катионов и анионов в морской воде.

1 — кислые, или анионные, вещества; *2* — основные, или катионные, вещества.

Все элементы, присутствующие в морской воде в значительно больших концентрациях,— Cl, B, Br и S — находятся в анионной форме. Это первый признак того, что анионные, или кислотные, материалы переходят из литосферы в гидросферу другими путями, чем катионные, или основные, материалы (фиг. 12.25). Элементы этих анионных электролитов представляют те избыточные летучие, о которых писал Руби [73] (табл. 12.27). Если они лишь частично поступают за счет выветривания вещества земной коры, то где же дополнительный источник этих элементов? Руби считает, что летучие, как и вода, происходят из недр Земли и, выделяясь при вулканической и другой геотермальной деятельности, поступают в море либо непосредствен-

Таблица 12.27

Оценка количеств (в 10^{20}) летучих веществ на земной поверхности или близ нее по сравнению с теми количествами, которые освободились при выветривании кристаллических пород [73]

	H_2O	Суммарный углерод в виде CO_2	Cl	N	S	H, B, Br, Ar, F и т. д.
В современной атмосфере, гидросфере и биосфере	14 600	1,5	276	39	13	1,7
Захоронено в древних осадочных породах	2 100	920	30	4,0	15	15
Всего	16 700	921	306	43	28	16,7
Освободилось при выветривании кристаллических пород	130	11	5	0,6	6	3,5
«Избыточное» количество летучих, не связанное с выветриванием	16 600	910	300	42	22	13

но, либо через реки или атмосферу. Такое объяснение подтверждается наличием этих элементов в современных эманациях (табл. 12.28). Концентрация Cl в морской воде особенно велика. Для большинства элементов характерны

Таблица 12.28

Объемное соотношение газов (%) из вулканов, пород и горячих источников [73]

Вулканические газы из Килауа и Мауна-Лоа				Газы из пород						Газы из фумарол района Катма и из газопаровых струй и гейзеров Калифорнии и Вайоминга			
				базальтовые лавы и диабазы			обсидиановые, андезитовые лавы и граниты						
	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.		мин.	макс.	сред.
CO_2	0,87	47,68	11,8	0,89	15,30	8,1	0,08	20,26	2,0	CO_2	0,03	1,24	0,2
CO	0,00	3,92	0,5	0,02	8,28	0,2	0,01	2,22	0,5	CO	—	0,01	сл.
H_2	0,00	4,22	0,4	0,38	6,18	1,2	0,08	11,60	0,4	O_2	0,00	0,08	сл.
N_2	0,68	37,84	4,7	0,27	7,21	2,0	0,03	3,90	1,2	CH_4	0,00	0,30	0,11
Ar	0,00	0,66	0,2	0,00	0,04	сл.	0,00	0,02	сл.	H_2	0,00	0,29	0,15
SO_2	0,00	29,83	6,4	—	—	—	—	—	—	N_2+Ar	0,00	0,31	0,02
S_2	0,00	8,61	0,2	0,08	1,96	1,1	0,00	2,89	0,2	NH_3	—	0,02	0,01
SO_3	0,00	8,12	2,3	—	—	—	—	—	—	H_2S	0,00	0,10	0,02
Cl_2	0,00	4,08	0,05	0,06	1,33	0,5	0,01	10,59	0,5	HCl	0,01	0,57	0,06
F_2	—	—	—	0,00	14,12	3,8	0,25	7,80	2,3	HF	0,00	0,10	0,03
H_2O	17,97	97,09	73,5	71,32	92,40	83,1	69,44	98,55	92,9	H_2O	98,04	99,99	99,58
			100,0			100,0			100,0				100,0

определенные сроки жизни в океане (табл. 5.3), что свидетельствует об их участии в динамической системе обмена между атмосферой, литосферой и гидросферой (фиг. 12.24), однако к хлору это не относится. И 75% того количества хлора, которое поступило из недр Земли, все еще находится в океане. Это значит, что гидросфера является хранилищем Cl, как и H_2O [47]. Руби [73] сравнивает гипотезу быстрого (графы 1—3 табл. 12.29) и медленного (графы 4, 5) поступления в морскую воду избыточных летучих компонентов. Согласно первой гипотезе, все избыточные летучие были растворены в воде первозданного океана; согласно второй, они постепенно поступали в океан в ходе геологического времени. Растворение в воде избыточных летучих приводит к образованию кислых веществ. Поэтому первозданные океаны были бы очень кислыми — pH около 0,3 (табл. 12.29), а современный океан имел бы pH около 7,3 и вдвое большую соленость, причем более половины

Таблица 12.29

Состав атмосферы и морской воды в соответствии с альтернативными генетическими построениями и в сравнении с современными условиями [73]

	Все «избыточные» летучие в первичной атмосфере и океане (первоначальное P_{CO_2} очень высокое)			Только часть всех летучих в первичной атмосфере и океане (первоначальное $P_{CO_2} \leqslant 1{,}0$, жизнь возникла рано)		Современные условия
	начальная стадия: до выветривания пород	промежуточная стадия: начинает осаждаться $CaCO_3$	поздняя стадия: возникает жизнь при $P_{CO_2} = 1{,}0$	начальная стадия до выветривания пород	промежуточная стадия: начинает осаждаться $CaCO_3$	
Атмосфера (кг/см²)	14,2	13,8	2,1	$<1{,}1$	$<1{,}1$	1,0
N_2	9	9	50	7	7	78
CO_2	89	89	47	90	90	0,03
H_2S	2	2	3	3	3	
O_2 и др.	—	—	—	—	сл.	22
Океан ($\cdot 10^{20}$ г)	16 600	16 600	16 600	<990	<990	14 250
Cl, F, Br	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	19,4
ΣS, ΣB и др.	0,8	0,8	1,3	0,1	0,1	2,8
ΣCO_2	14,3	15,8	25,2	$<1{,}1$	$<1{,}7$	0,1
Ca	—	5,9	сл.	—	$<5{,}5$	0,4
Mg	—	1,3	5,2	—	$<1{,}2$	1,3
Na	—	3,1	12,5	—	$<2{,}9$	10,8
K	—	1,2	4,7	—	$<1{,}1$	0,4
H	0,5	сл.	—	0,5	сл.	—
Соленость, ‰	33,9	46,4	67,2	$<20{,}0$	$<30{,}8$	35,2
pH	0,3	5,1	7,3	0,3	5,7	8,2
$CaCO_3$ ($\cdot 10^{20}$ г)	нет	нет	980	нет	нет	1 500±
Эродировано изверженных пород ($\cdot 10^{20}$ г)	нет	4200±	17 000±	нет	<240	11 000±

первозданного CO_2 все еще оставалось бы в атмосфере. Кроме того, для нейтрализации чрезвычайно кислого первозданного океана потребовалось бы выветривание значительно большего объема изверженных пород и последующее отложение большего количества карбонатных пород, чем это происходило в действительности, судя по данным геологии. Из-за этих непреодолимых сложностей Руби [73] вынужден был отвергнуть гипотезу быстрого поступления в океан летучих и сделать вывод, что и вода, и летучие поступали в океан постепенно. Поэтому состав и гидросферы, и атмосферы «изменился удивительно мало, по крайней мере с раннего геологического времени», а «сами изменения были, вероятно, ограничены сравнительно узкими рамками».

В то время как анионный состав морской воды имеет главным образом плутоническое происхождение, катионный состав в основном обусловлен выветриванием земной коры (фиг. 12.24). Из табл. 12.25 и 12.26 следует, что заметная часть K удаляется из морской воды, хотя он, как и Na, мало участвует в химических реакциях. Конвей [25] считает, что содержание катионов в морской воде находится в тесной взаимосвязи и контролируется в первую очередь выносом K, причем скорость этого выноса ранее незначительно отличалась от его современной величины. Хотя общее содержание Na + K оставалось сравнительно постоянным (табл. 12.30), отношение Na/K претерпевало резкие изменения, особенно в период около 270 млн. лет назад.

Таблица 12.30

Среднее содержание натрия и калия и среднее отношение Na/K в глинистых породах различного возраста [65]

Возраст, 10^6 лет	Период	Количество анализов	Na, %	K, %	(Na + K), %	Na/K
1	Четвертичный	5	0,55	2,6	3,15	0,21
	Третичный	12	0,88	1,9	2,78	0,46
70						
	Верхний мел	4	0,85	1,6	2,45	0,53
		17	0,81	2,07	2,88	0,39
	Нижний мел	8	0,99	2,2	3,19	0,45
135						
	Юра	16	1,04	2,6	3,64	0,40
180						
	Триас	4	0,76	1,9	2,66	0,40
225						
	Пермь	28	0,96	2,2	3,16	0,44
270						
	Верхний карбон	9	0,36	2,51	2,87	0,14
	Средний карбон	19	0,54	4,2	4,74	0,13
	Нижний карбон	17	0,39	2,2	2,59	0,18
350						
	Девон	18	0,86	3,07	3,93	0,28
	Конец верхнего девона	9	0,47	3,4	3,87	0,14
	Начало верхнего девона	41	0,43	2,9	3,33	0,15
	Средний девон	41	0,45	2,9	3,35	0,16
400						
	Силур	6	0,51	3,7	4,21	0,14
440						
	Ордовик	8	0,59	3,3	3,89	0,18
500						
	Кембрий	14	0,36	4,0	4,36	0,09
600		7	0,84	2,86	3,70	0,29
	Кивино	4	1,68	2,38	4,06	0,71
?900						
	Верхний гурон	10	1,10	3,38	4,48	0,32
	Нижний гурон	15	0,26	3,54	3,80	0,07
	Догуронское время	4	2,07	2,45	4,52	0,88

Другое важное обстоятельство, которое следует иметь в виду, заключается в том, что осадочный материал, образующийся при выветривании литосферы и переносимый в океан реками, подвергается, видимо, глубоким химическим преобразованиям при поступлении в морскую среду. Эти преобразования в масштабе океанографического или геологического времени совершаются быстро и являются следствием ионного обмена. В частности, Mg^{2+}, Na^+ и K^+ обмениваются на Ca^{2+}.

Концентрация электролитов в океанах Земли является результатом глобальной нейтрализации плутонических кислот ко́ровыми основаниями. В связи с этим мы вновь возвращаемся к вопросу, каковы химические процессы, благодаря которым установился и поддерживался pH океанов. Традиционный ответ —«карбонатная система»— ни в коей мере не отвергается, но в то же время вступает в действие предположение Силлена [84] о том, что силикатные минералы и равновесия типа

$$\underset{\text{каолинит}}{1{,}5Al_2Si_2O_5(OH)_4\,(тв)} + K^+ \rightleftarrows \underset{\text{К-слюда}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2\,(тв)} + 1{,}5H_2O + H^+ \qquad (12.12)$$

также могут играть важную роль [35, 47, 85].

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водный раствор у границы с твердой поверхностью приобретает сложную структуру. Если твердая поверхность заряжена, находящиеся в растворе ионы образуют электрический двойной слой. Даже если твердая поверхность не заряжена, структура прилегающей воды глубоко изменяется. Физико-химические свойства этой межфазовой воды существенно иные по сравнению с «нормальной» водой в объемной фазе. Как и в случае поверхности раздела газ — жидкость, последние данные, полученные при изучении пористых сред и тонких капилляров, свидетельствуют, что слой структурированной воды близ поверхности обладает довольно значительной толщиной. Кроме того, на твердой поверхности может происходить специфическая сорбция.

По составу морские осадки делятся на две основные категории: известковые ($CaCO_3$) и кремнистые (SiO_2). Содержание в них воды зависит от степени уплотнения и других факторов, причем ионный состав этой иловой воды, как и в случае морских аэрозолей, может существенно отличаться от состава свободной исходной морской воды. Детали гранулометрии, пористости, распределения и химического состава осадков, включая содержание редких, и радиоактивных элементов, дают возможность проникнуть в сущность физических и химических процессов, происходящих или происходивших ранее как в океанах, так и в земной литосфере. Одним из наиболее важных типов химического взаимодействия осадков и других литосферных веществ с морской водой является ионный обмен.

Осадки по своему происхождению в основном терригенные или биогенные, тогда как стяжения, например железо-марганцевые конкреции, гальмирогенные или непосредственно осажденные из растворенных в морской воде веществ. Железо-марганцевые конкреции чрезвычайно разнообразны как по внешним формам, так и по химическому составу и широко распространены на дне океанов.

Другие морские отложения, достойные упоминания,— железистые, фосфоритовые и, конечно, соляные, образовавшиеся при усыхании мелководных морей.

Вода океана образовалась не путем конденсации первозданной земной атмосферы, а при поступлении из литосферы через термальные источники. Что касается растворенных в морской воде электролитов, то анионные компоненты или избыточные летучие являются по своему происхождению плутоническими, тогда как катионы поступали в океан благодаря выщелачиванию с поверхности литосферы. В последние годы вновь подчеркивается значение химического равновесия с силикатными минералами как фактора, контролирующего pH морской воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anikouchine W. A., J. Geophys. Res., **72**, 505, 1967.
2. Antoniou A. A., J. Phys. Chem., **68**, 2754, 1964.
3. Arrhenius G. O. S., in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **3**, 1963.
4. Arrhenius G., Sedimentary Record of Long Range Phenomena, in Hurley P. M., ed., Advances in Earth Science, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1966.
5. Arrhenius G., Mero J., Korkisch J., Science, **144**, 172, 1964.
6. Barnes S. S., Science, **157**, 63, 1967.
7. Barth T. F. W., Theoretical Petrology, John Wiley & Sons, New York, 1952.
8. Bender M. L., Ku T. L., Broecker W. S., Science, **151**, 325, 1966.
9. Berner R. A., Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 1497, 1964.
10. Berner R. A., Science, **147**, 1297, 1965.
11. Berner R. A., Am. J. Sci., **264**, 1, 1966.
12. Bijl A. J., Rec. Trav. Chim., **46**, 767, 1927.

13. Bockris J. O'M., Devanathan M. A. V., Müller K., Proc. Roy. Soc. London, **274A**, 55, 1963.
14. Bonatti E., Science, **153**, 534, 1966.
15. Borchert H., Formation of Marine Sedimentary Iron Ores, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 18, 1965a.
16. Borchert H., Principles of Oceanic Salt Deposition and Metamorphism, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 19, 1965b.
17. Boyd G. E., Soldano B. A., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6105, 1953.
18. Bragg L., Claringbull G. F., Taylor W. H., Crystal Structure of Minerals, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1965.
19. Brindley G. W., Millhollen G. L., Science, **152**, 1385, 1966.
20. Brujewicz S. W., Zaitseva E. D., Chemical Features of Marine Interstitial Solutions, Preprint, Intern. Congr. Oceanog., Am. Assoc., Advan. Sci., Washington, D. C., 1959.
21. Burton J. D., Radioactive Nuclides in Sea Water, Marine Sediments, and Marine Organisms, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 22, 1965.
22. Chahal R. S., Miller R. D., Brit. J. Appl. Phys., **16**, 231, 1965.
23. Chester R., in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, 1965.
24. Cloud P. E., Jr., Carbonate Precipitation and Dissolution in the Marine Environment, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 17, 1965.
25. Conway E. J., Proc. Roy. Irish Acad., **B48**, 119, 1942; **B48**, 161, 1943.
26. Conway B. E., Theory and Principle of Electrode Processes, Ronald Press, Co., New York, 1965.
27. Delahay P., Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, New York, 1965.
28. Дерягин Б. В., Ершова И. Г., Телесный Б. В., Чураев Н. В., ДАН СССР, **170**, 876, 1966.
29. Дерягин Б. В., Федякин Н. Н., ДАН СССР, **147**, 403, 1962.
30. Devanthan M. A. V., Tilak B. V. K. S. R. A., Chem. Rev., **65**, 635, 1965.
31. Dietrich G., General Oceanography Interscience, New York, 1963.
32. Drost-Hansen W., The Resistivity of Brines in Capillaries, Pan-Am. Petrol. Corp., Res. Dept. Rept., № F59-G-2, 1959.
33. Duff A. W., Phil. Mag., **9**, 685, 1905.
34. Friedman I., J. Geophys. Res., **70**, 4066, 1965.
35. Garrels R. M., Science, **148**, 69, 1965.
36. George J. H. B., Courant R. A., J. Phys. Chem., **71**, 246, 1967.
37. Goldberg E. D., The Oceans as a Chemical System, in Hill M. N., ed., The Sea, Interscience, New York, **2**, Chap. 1, 1963.
38. Goldberg E. D., in Ahrens L. H., Press F., Rankama K., Runcorn S. K., eds., Physics and Chemistry of the Earth, Pergamon Press, London, **4**, 1961.
39. Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S., Geochim. Cosmochim. Acta, **13**, 153, 1958.
40. Goldberg E. D., Koide M., Schmitt R. A., Smith R. H., J. Geophys. Res., **67**, 4209, 1963.
41. Gross M. G., J. Geophys. Res., **71**, 2017, 1966.
42. Hambleton F. H., Hockey J. A., Taylor J. A. G., Trans. Faraday Soc., **62**, 795, 1966.
43. Hamilton E. L., Bull. Geol. Soc. Am., **70**, 1399, 1959.
44. Hamilton E. L., J. Geophys. Res., **69**, 4257, 1964.
45. Helfferich F., Ion Exchanges, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
46. Henniker J. C., Rev. Mod. Phys., **21**, 322, 1949.
47. Holland H. D., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **53**, 1173, 1965.
48. Horne R. A., Surv. Progr. Chem., **4**, 1, 1968.
49. Horne R. A., J. Phys. Chem., **70**, 1335, 1966.
50. Horne R. A., Courant R. A., Myers B. R., George J. H. B., J. Phys. Chem., **68**, 2578, 1964.
51. Horne R. A., Day A. F., Young R. P., Yu N. T., Electrochim. Acta, **13**, 397, 1968.
52. Koczy F. F., Deep-Sea Res., **3**, 93, 1956.
53. Korringa J., Bull. Am. Phys. Soc., 1 ser., II, 216, 1956.
54. Krauskopf K. B., Geochim. Cosmochim. Acta, **9**, 1, 1956.
55. Kroll U. S., Rept. Swedish Deep-Sea Expedition, 1947—1948, 10, Fasc. 1.
56. Kuehl H., Mann H., Helgolaender Wiss. Meeresuntersuch., **13**, 238, 1966.
57. Kuenen P. H., Geological Conditions of Sedimentation, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 14, 1965.

58. Kupl J. L., Carr D. R., J. Geol., **60**, 148, 1952.
59. Maatman R. W., J. Phys. Chem., **69**, 3196, 1965.
60. McConnell B. L., Williams K. C., Daniel J. L., Stanton J. H., Irby B. N., Dugger D. L., Maatman R. W., J. Phys. Chem., **68**, 2941, 1964.
61. Macey H. H., Trans. Brit. Ceram. Soc., **41**, 73, 1942.
62. Manheim F. T., Manganese-Iron Accumulations in the Shallow Marine Environment, in Schink D. K., Corless J. T., eds., Symp. Marine Geol., Univ. Rhode Island Occas. Publ., № 3, 1965.
63. Марченко А. С., Советская геология, **9**, 155, 1966.
64. Mero J. L., The Mineral Resources of the Sea, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1965.
65. Nicolls G. D., The Geochemical History of the Oceans, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 20, 1965.
66. Parravano C., Baldeschwieler J. D., Boudart M., Science, **155**, 1535, 1967.
67. Pettersson H., Anz. Akad. Wiss. Wien., **127**, 1937.
68. Picciotto E. E., in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc., Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D. C., 1961.
69. Pratt R. M., McFarlin P. F., Science, **151**, 1080, 1966.
70. Pytkowicz R. M., Connors D. N., Science, **144**, 840, 1964.
71. Revelle R., J. Marine Res. Sears Found. Marine Res., **14**, 446, 1955.
72. Revelle R., Shepard F. P., Sediments off the California Coast, in Trask P. D., ed., Recent Marine Sediments, Amer. Assoc. Petroleum Geologists, Tulsa, 1939.
73. Rubey W. W., Bull. Geol. Soc. Am., **62**, 1111, 1951.
74. Sackett W. M., Science, **132**, 1761, 1960.
75. Schofield R. K., Samson H. R., Discussion Faraday Soc., **18**, 135, 1954.
76. Schufle J. A., Chem. Ind., 690, 1965.
77. Schufle J. A., Venugopalan M., J. Geophys. Res., **72**, 3271, 1967.
78. Shainberg I., Kemper W. D., Soil Sci., 1034, 1967.
79. Shishkina O. V., On the Salt Composition of the Marine Interstitial Waters, Preprint, Intern. Congr. Oceanog., Am. Assoc. Advan. Sci., Washington, D. C., 1959.
80. Шишкина О. В., Океанология, **1**, 646, 1961.
81. Siever R., Beck C. K., Berner R. A., J. Geol., **73**, 39, 1965.
82. Siever R., Garrels R. M., Kanwisher J., Berner R. A., Science, **134**, 1071, 1961.
83. Sillen L. G., Chem. Britain, **3**, 291, 1967a.
84. Sillen L. G., The Physical Chemistry of Sea Water, in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D. C., 1961.
85. Sillen L. G., Science, **156**, 1189, 1967b.
86. Slabaugh W. H., Stump A. D., J. Phys. Chem., **68**, 1251, 1964; J. Geophys. Res., **69**, 4773, 1964.
87. Skornyakova N. S., Andrutshchenko P. F., Fumina L. S., Deep-Sea Res., **11**, 93, 1964.
88. Слонимская М. В., Райтберд Т. М., ДАН СССР, **162**, 176, 1965.
89. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1942.
90. Tien H. T., J. Phys. Chem., **69**, 350, 1965.
91. Turekian K. K., Some Aspects of the Geochemistry Marine Sediments, in Riley J. P., Skirrow G., eds., Chemical Oceanography, Academic Press, London, **2**, Chap. 16, 1965.
92. Wakeel S. K. El., Riley J. R., Geochim. Cosmochim. Acta, **25**, 110, 1961.
93. Wangersky P. J., J. Geol., **75**, 733, 1967.
94. Wayman C. H., Adsorption on Clay Mineral Surfaces, in Faust S. D., Hinter J. V., eds., Principles and Applications of Water Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1967.
95. Weiler R. R., Mills A. A., Deep-Sea Res., 12, 511, 1965.
96. Weiss A., Kolloid-Z., Z. Polymer., **211**, 94, 1966.
97. Welby G. W., J. Sediment. Petrol., **28**, 431, 1958.
98. Волкова З. В., Коллоидный журнал, **67**, 280, 1934.
99. Yu N. T., Thesis M. S., New Mexico Highlands Univ., 1966.
100. Zaitseva E. D., Exchange Capacity and Exchangeable Cations in Sea Sediments, Preprint. Intern. Oceanog. Congr., Am. Assoc. Advan. Sci., Washington, D. C., 1959.
101. Zimmerman J. R., Brittin W. G., J. Phys. Chem., **61**, 1328, 1957.
102. ZoBell C. E., Occurrence and Activity of Bacteria in Marine Sediments, in Trask P. D., ed., Recent Marine Sediments, Am. Assoc. Petroleum Geologists, Tulsa, Okl., 1939.

Часть IV

ОТДЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ОКЕАНОГРАФИИ

ГЛАВА 13

Некоторые вопросы химической океанографии

1. МОРСКАЯ КОРРОЗИЯ

Море — недружелюбная среда. Человек пытается проникнуть в этот запретный мир, а море неустанно стремится разрушить дело его рук. Волны разбивают корабли и подмывают дамбы, и любое сооружение, которое человек возводит в море или даже рядом с ним, оно стремится поглотить.

Порча материалов и сооружений в море может происходить из-за физической абразии, либо химической коррозии, либо из-за той и другой одновременно. Физическая абразия в море ограничена узкой областью и происходит только в прибрежных водах или на дне, где быстро движущаяся вода сталкивается с поверхностью твердых веществ. Нарушение и обновление поверхности абразией может сильно ускорить коррозию. Однако при отсутствии абразии морская коррозия обычных металлов и сплавов удивительно постоянна во всем Мировом океане, несмотря на различия температуры, солености и содержания в морской воде органического вещества [47].

Морская коррозия оставалась областью, где связь между исследователем, занятым научными изысканиями, и практиком, решающим насущные вопросы, была особенно слаба. Их усилия были направлены в противоположных направлениях — один проводил теоретические электрохимические исследования в лаборатории, другой же действовал чисто эмпирически и просто испытывал образцы в море, не тратя времени на осмысливание процесса. Однако такое положение дел начинает исправляться под давлением проблем, связанных со строительством атомных подводных лодок, созданием оборонных противолодочных систем наблюдения, предприятий по опреснению морской воды и расширяющимся морским бурением. Объективное представление о состоянии исследований в области морской коррозии можно получить при знакомстве с опубликованными трудами Международного конгресса по морской коррозии и загрязнениям, состоявшегося в Каннах, Франция, в 1964 г. Одна из наиболее серьезных прикладных проблем, которая подвергается всестороннему научному исследованию,— стресс-коррозионный эффект, или текучесть сплавов, в некоторых химических средах при нагрузках ниже предельно допустимых по расчету [39, 65, 68].

Чтобы металл мог перейти в водный раствор, должно произойти окисление, или изменение валентного состояния (здесь мы рассматриваем коррозию только металлов и их сплавов). Металлы, расположенные в ряду электрохимической подвижности выше водорода (табл. А.14 приложения), вытесняют протоны, однако морская вода слишком нейтральна и подвергается такой «кислотной атаке» лишь со стороны наиболее активных металлов (Na, Ca и т. д.). Эльце и Эльснер [24] опубликовали данные о практических электрохимических реакциях типа

$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2} H_2\,(\text{газ}) \uparrow \qquad (13.1)$$

для ряда металлов в искусственной морской воде. Морская вода представляет собой электролит, относительно хороший проводник электрического тока. Поэтому, в связи с тем что морская вода является частью цепи, электрически

связанные металлические неоднородности немедленно образуют в море электрический элемент, работающий за счет более активного (или менее «благородного») металла. Для того чтобы образовался электрический элемент и началась коррозия, отнюдь не обязательно наличие двух разных металлов, находящихся рядом. Перепад химического потенциала может возникнуть также из-за незначительных локальных неоднородностей в составе сплава, различий солености морской воды (концентрационные элементы), особенно же различий в концентрации растворенного кислорода [69], давлении и нагрузке. Действительно, если у двух одинаковых металлических электродов разная температура, из них можно составить элемент (температурный элемент) [1].

Спеллер [75] перечисляет следующие наиболее важные факторы, влияющие на коррозию.

Факторы, связанные в основном с металлом:

эффективный электродный потенциал металла в растворе,
избыточное напряжение водорода на металле,
химическая и физическая однородность металла,
способность металла образовывать нерастворимую защитную пленку.

Факторы, связанные в основном с окружающей средой:

кислотность,
природа и концентрация растворенных газов, особенно кислорода,
природа, концентрация и распределение ионов в растворе,
скорость потока раствора у поверхности металла,
способность окружающей среды образовывать на металле защитную пленку,
температура,
механические напряжения,
близость инородных веществ,
природа и концентрация организмов.

Если катион металла образует прочное комплексное соединение с анионом, это, несомненно, будет способствовать более быстрому переводу металла в раствор. Высокая коррозионная способность морской воды в значительной степени связана с соответствующей активностью Cl^-. Градиенты концентраций растворенных в морской воде O_2 и H_2S могут вызвать ускорение коррозии, особенно на границе раздела воздух — вода и вода — осадок (см. ниже). Электрические элементы, возникающие вследствие разности концентраций O_2, являются, по крайней мере частично, причиной разрушения железобетонных сооружений в морской атмосфере [25]. Уоткинс и Кинчлоу [85], изучавшие коррозию в пресной воде, отметили, что сталь быстрее всего корродируется при насыщении воды O_2 и одновременно высоком содержании CO_2. Те же авторы получили ошибочные результаты относительно H_2S. Этот газ, вероятно, иногда препятствует коррозии благодаря образованию предохранительной сульфидной пленки. Аналогичным образом Старки [77] не сумел продемонстрировать быструю коррозию в анаэробных условиях, несмотря на образование FeS. Сообщества организмов-обрастателей (см. ниже) способствуют возникновению градиентов концентраций как O_2, так и H_2S (после отмирания и последующего разложения). Благодаря биохимическим процессам с участием CO_2, H_2S и NH_3 они вызывают также локальные изменения pH.

Как в большинстве реакций, протекающих в водных растворах и контролируемых диффузией, коррозия ускоряется при перемешивании благодаря поступлению свежих реактивов и удалению продуктов реакции. Узитало [81], например, установил, что при скорости потока 5 м/с низкоуглеродистая

сталь корродируется в 15 раз быстрее, чем в неподвижной морской воде. Юхневич [44] отметил, что для движущегося судна плотность тока катодной защиты вдвое больше, чем для заякоренного.

В табл. 13.1 дана сравнительная оценка степени подверженности некоторых обычных металлов и сплавов морской коррозии и обрастанию.

Исследования морской коррозии на большой глубине при высоком гидростатическом давлении были предприняты только в последние годы. Влияние давления на электрический потенциал E элемента при постоянной температуре выражается формулой

$$\left(\frac{dE}{dP}\right)_{C,T} = \frac{\Delta V}{n\mathcal{F}}, \qquad (13.2)$$

где ΔV — изменение объема при прохождении n фарад. Пока в процессе участвуют только конденсированные фазы, эффект невелик, однако любой

Таблица 13.1

Подверженность некоторых распространенных металлов и сплавов коррозии и обрастанию

Металл	Сопротивляемость коррозии в соленой воде (скорость коррозии в дюйм/год)	Тенденция к обрастанию
Алюминий	От средней до хорошей	Обрастает; при быстрой коррозии не обрастает
Латунь	Изменчива	При коррозии не обрастает
Бронза	От средней до хорошей	То же
Медь	Изменчива	» »
Гастеллой [1]	От хорошей до отличной, 0,00005—0,001	Обрастает
Чугун	От средней до хорошей	»
Сварочное железо	Средняя	»
Инконель [2]	От средней до отличной 0,0008	»
Инвар [3]	0,001	»
Высококремнистое железо	Отличная	»
Свинец	Хорошая, 0,0006	»
Магний	От плохой до средней	Обрастает; при обычной коррозии не обрастает
Монель [4]	От хорошей до отличной, 0,00001—0,0001	Обрастает
Никель	Хорошая, 0,0003—0,001	»
Сталь	Изменчива, до хорошей	»
Малоуглеродистая сталь	Средняя	»
Хромовая сталь	От плохой до хорошей	»
Гальванизированная сталь	0,001—0,002	Обрастаемость изменчива
Стеллит [5]	Отличная	Обрастает
Тантал	Изменчива	»
Олово	0,00003	»
Цинк	0,001—0,004	Обрастаемость изменчива; при коррозии не обрастает

[1] Сплав Ni, Mo, Fe.—*Ред.*
[2] Сплав Ni, Cr, Fe.—*Ред.*
[3] Сплав Fe, Ni.—*Ред.*
[4] Сплав Ni, Cu.—*Ред.*
[5] Сплав Cr, Co, W.—*Ред.*

процесс, происходящий с выделением газа, например H_2, должен заметно подавляться при увеличении давления. Дистич [16] измерил некоторые элементарные потенциалы при высоких давлениях. Хорн, Майерс и Фризингер [42] изучали диссоциацию комплекса $FeCl^{2+}$ под давлением, поскольку эта диссоциация влияет на значение окислительно-восстановительного потенциала в системе с участием железа. Электрохимические эффекты, полученные в результате этих исследований, невелики. Ожидаемые значения были подтверждены иммерсионными измерениями на месте [14, 33]. Несмотря

на большую сложность проведенных исследований, результаты оказались не очень интересными. Вообще говоря, последний обзор [57] показывает, что на больших глубинах, исключая границу раздела с осадком, величина коррозии ниже, чем на поверхности. Это, вероятно, связано с более низкой температурой, меньшей скоростью течений и более низкой концентрацией растворенного кислорода. Однако в трещинах на больших глубинах коррозия происходит иногда активнее [29].

Кратковременная (на 1—3 года) защита от морской коррозии может быть осуществлена одним или комбинацией следующих методов:

1. Устранением неоднородности материалов и всех условий, которые могут привести к различиям химического потенциала, например градиентов температуры и концентрации, разницы в кристаллическом состоянии и механической нагрузке.

2. Применением металлических защитных покрытий с помощью гальванизации и армирования, причем металл защищается другим металлом, менее подверженным коррозии (более «благородным»).

3. Применением неметаллических защитных покрытий, включая краски, стекла и пластические материалы [7].

Катодная защита. В системе пассивной катодной защиты используется разница в химическом потенциале с целью предупреждения коррозии, например, стального корпуса судна, путем контролируемой коррозии более активного металла, которым в этом случае жертвуют,— Zn, Mg или Al [8, 55, 70]. В системе активной защиты применяется анод из благородного металла и принудительный электрический ток [56, 67, 71].

Обрастания. Другое явление, приводящее к порче возводимых в море сооружений,— это обрастание их колониями морских организмов [91]. Взаимосвязь между морской коррозией и обрастаниями чрезвычайно тесна, сложна и плохо изучена. В некоторых случаях рост колонии морских организмов действует, видимо, как защитный слой, замедляющий скорость коррозии. В других случаях биологическое продуцирование корродирующих веществ и создание градиентов концентрации кислорода [9] ускоряет коррозию. Иногда, например, углубления образуются только в местах прикрепления морских уточек, в других же случаях они возникают лишь на соседних участках, не покрытых колониями этих ракообразных [91]. Пока неясно, ускоряет или замедляет коррозию биологическое продуцирование H_2S. Начальная стадия развития сообщества обрастания заключается в формировании бактериальной слизи, что, возможно, в значительной мере влияет на коррозию металлов, хотя связь эта не выяснена.

В некотором отношении обрастание представляется процессом, противоположным коррозии. Было указано, что коррозия происходит более активно при повышенной скорости движения воды. Обрастание же — проблема, относящаяся к неподвижным сооружениям и объектам и к судам, стоящим в порту. Обрастание судов, движущихся в открытом море, происходит относительно слабо. Если поверхность металла корродируется так быстро, что материал отслаивается, организмы с трудом находят опору (см. Al и Mg в табл. 13.1). Кроме того, если металл в процессе коррозии выделяет ядовитый катион, например Cu^{2+}, коррозия приостанавливает процесс обрастания.

Обрастание в морях меняется от места к месту значительно сильнее, чем коррозия. Оно приносит особенно много хлопот в теплых продуктивных прибрежных водах, резко уменьшаясь с глубиной, хотя окончательно не исчезает даже на абиссальных глубинах.

Начиная с древнейших времен обрастание было более серьезной проблемой, чем морская коррозия, и цепкость жизни гарантирует, что и в дальнейшем оно будет постоянным препятствием на пути завоевания моря человеком. Использование для подавления роста обрастающих сообществ электрических разрядов и даже радиоактивности оказалось относительно неэффективным.

Надежным средством являются только корродируемые или медленно растворяющиеся сплавы и покрытия, выделяющие ядовитые химические вещества, однако по своей природе они недолговечны.

2. ОПРЕСНЕНИЕ И ДОБЫЧА ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Моря и их непосредственное окружение, как современное, так и древнее, представляют собой огромный, хотя и не безграничный резервуар химических веществ. Здесь мы коротко коснемся только тех веществ, которые содержатся в водах существующих ныне морей, не упоминая об огромных запасах солей, нефти, серы, известняка и других ископаемых, отложившихся в древних морях. Мы не будем также рассматривать проблему добычи колоссальных запасов железо-марганцевых конкреций (гл. 12) со дна океана — этот вопрос подробно и интересно изложен в книге Меро [52].

Соль. Наиболее распространенное вещество, добываемое из моря в огромных количествах,— NaCl. Путем выпаривания в мелких бассейнах из морской воды ежегодно получают около 6 000 000 т соли. Около 5% соли, потребляемой в США, добывается именно таким путем, главным образом в районе залива Сан-Франциско. По мере упаривания из морской воды в определенной последовательности начинают выкристаллизовываться различные соли, находившиеся в растворе (табл. 12.24 и фиг. 12.23). Сначала выпадает $CaSO_4$, затем рассол концентрируется до тех пор, пока из него не начнет выпадать NaCl; наконец, когда удельный вес рассола достигает 1,28, начинают выделяться соли магния. Остаточный концентрированный рассол называется «маточным» и может быть дополнительно использован для получения соединений магния, галоидов и других солей.

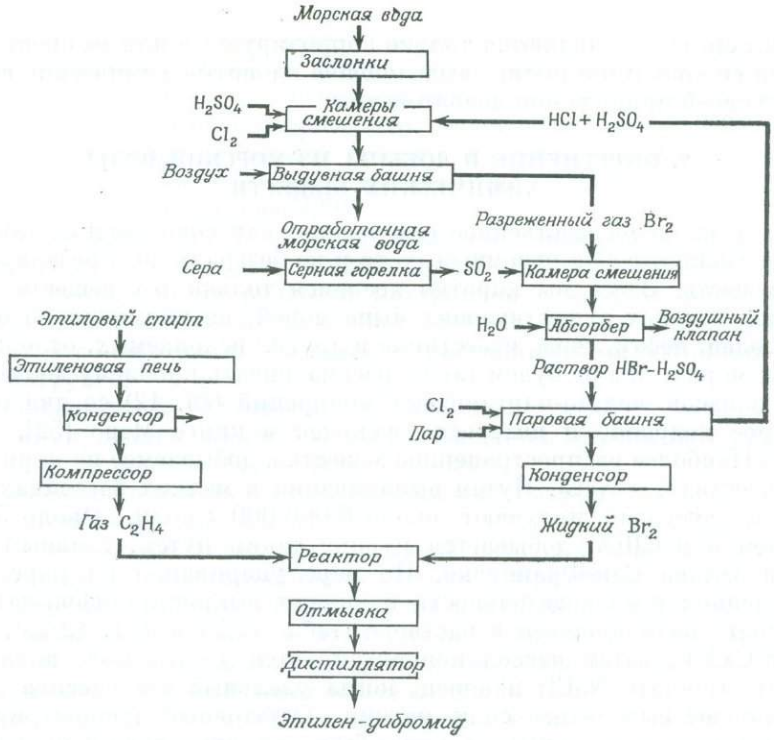
Галоиды. Элементарный иод был открыт Куртуа в 1811 г. при обработке золы морских водорослей серной кислотой. В 1823 г. другой француз, Балар, открыл родственный иоду элемент бром, который был обнаружен им в маточном рассоле, приготовленном из соленой воды маршей [87]. Добыча иода из золы морских водорослей давно уже заменена другими источниками и процессами. Однако бром все еще получают из морской воды либо как побочный продукт при добыче соли, либо путем прямого осаждения нерастворимого трибромоанилина, образующегося при обработке неконцентрированной, но подкисленной морской воды анилином и хлором. Последний процесс усовершенствован и модифицирован, особенно благодаря использованию SO_2 и воздуха для операций очистки (фиг. 13.1), и именно таким способом в США добывается в настоящее время большая часть брома. Хлор получают электролизом расплавленной NaCl (процесс Даунса):

$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na \text{ (катод)}, \qquad 2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e^- \text{ (анод)}, \tag{13.3}$$

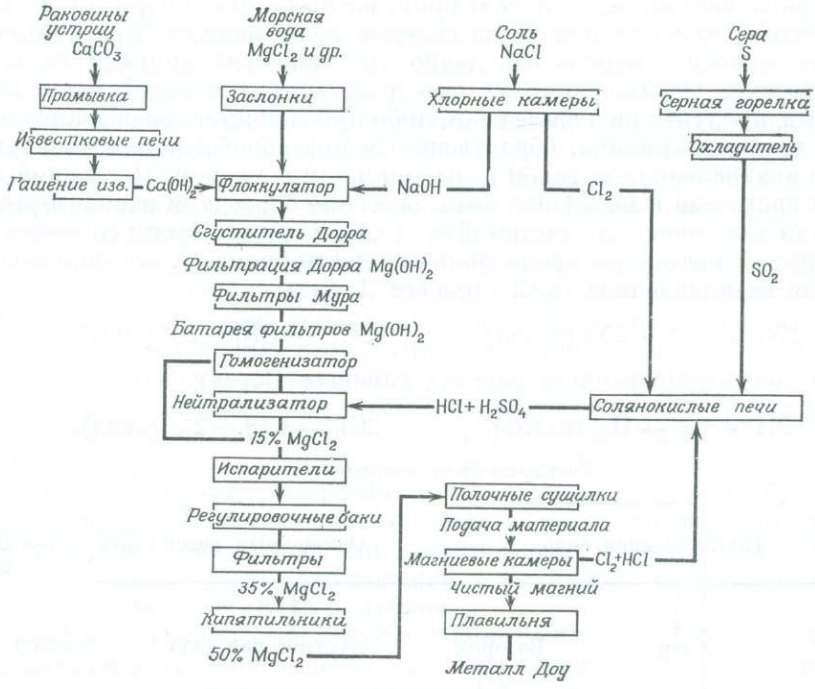
или из концентрированного рассола (процесс Ворса):

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \text{ (катод)}, \qquad 2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2^-e \text{ (анод)}, \tag{13.4}$$





Ф и г. 13.1. Схема этиловой обработки морской воды для получения брома по методу Доу [72].



Ф и г. 13.2. Схема процесса Доу для извлечения магния из морской воды путем электролиза раствора $MgCl_2$ [72].

но теперь используют в значительно большей степени ископаемую соль из отложений древних морей, чем из маточных растворов. Это производство хлора создает основу для ряда отраслей тяжелой химической промышленности.

Магний. После Na наиболее распространенным металлическим катионом в морской воде является Mg. Со времени второй мировой войны большая часть потребляемого в США металлического Mg добывается из морской воды. В 1964 г. годовая добыча этого прочного легкого металла составила около 150 000 т. Завод по добыче в городе Фрипорт (штат Техас), принадлежащий компании «Доу Кемикл», перерабатывает за 1 месяц около 1 млн. галлонов морской воды из Мексиканского залива (фиг. 13.2).

Помимо металлического магния, из морской воды и рассолов добывают также MgO, $Mg(OH)_2$ и $MgCl_2$.

Золото. С тех пор как в морской воде обнаружили золото, стали возникать многочисленные проекты его добычи. Как полагают, золота в Мировом океане содержится столько, что каждый житель Земли мог бы стать миллионером. Любопытно, что добычей золота из морской воды особенно заинтересовались немцы, которые, как помнится, были также заядлыми алхимиками. Не кто иной, как знаменитый немецкий химик Фриц Габер, мечтал, что после первой мировой войны Германия будет выплачивать репарации золотом, извлеченным из океана. Однако после десятилетних усилий он был вынужден, к своему огорчению, признать, что из-за слишком низкой концентрации золота и необходимости переработки грандиозных количеств воды добыча этого металла из океана нерентабельна. Несколько лет назад один из коллег автора по Массачусетсскому технологическому институту (кстати, по воле случая, также немец) буксировал в воде близ острова Плам контейнер с очень сильной ионобменной смолой с целью извлечь $AuCl_4$, но в качестве единственной награды за труды он приобрел сильную простуду. В результате переработки 15 т морской воды на бромном заводе компании Доу Кемикл в Северной Каролине удалось получить 0,09 мг золота на сумму около 0,0001 доллара.

Биологический материал. Морская биосфера поставляет человеку много полезных веществ, из которых наиболее важны, естественно, пищевые продукты, а также водоросли, используемые для получения агара, удобрений и для пищевых целей. Менее известна другая функция биосферы, все более привлекающая внимание ученых, а именно биосфера как источник физиологически активных веществ, начиная от токсинов [36] до антибиотиков [4, 58, 59]. В августе 1967 г. Морское технологическое общество организовало в университете Род-Айленда конференцию на тему «Лекарства из моря». К этой конференции был подготовлен обширный список литературы.

Опреснение. В не очень отдаленном будущем наиболее важным химическим веществом, добываемым из океана, может стать пресная вода. Неконтролируемое увеличение населения нашей небольшой планеты приводит к постоянному росту потребности в водных ресурсах, сокращая в то же время количество и ухудшая качество этих ресурсов в результате загрязнения.

Обращаясь к океану как к панацее для разрешения своей пищевой проблемы, человек видит в нем также панацею от созданной им самим нехватки воды.

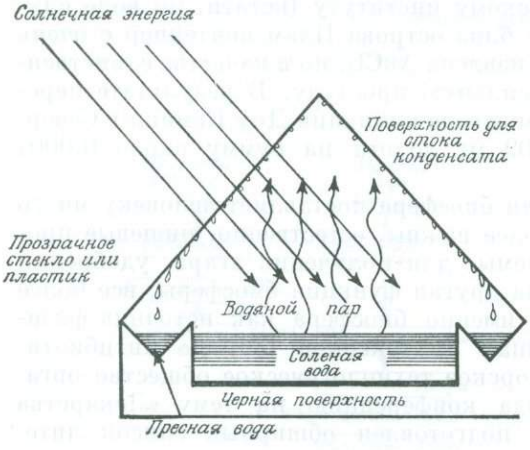
В предыдущих разделах книги мы рассмотрели вопросы об огромной растворяющей способности воды, о легкости, с которой вещества в ней растворяются, о больших энергиях растворения и прочности сольватных оболочек. Очевидно, что повернуть этот процесс в обратном направлении, т. е. отделить от воды прочно связанные с ней соли, представляет нелегкую задачу.

Однако, потребность в пресной воде столь велика, что несмотря на трудности, предложенные для этой цели процессы уже прошли все стадии, начиная с разработки и испытаний до промышленных установок [76].

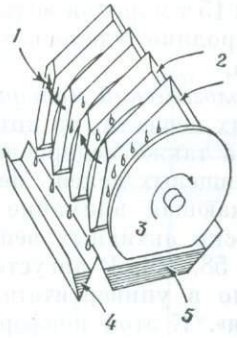
Глюкауф [32] разделяет процессы опреснения воды на три основные категории:

1. Процессы, связанные с фазовыми изменениями,— выпаривание, дистилляция, вымораживание.
2. Процессы, связанные с полупроницаемыми перегородками,— электродиализ, обратный осмос (гиперфильтрация).
3. Процессы, связанные с химическими равновесиями,— ионный обмен, гидратация.

Вероятно, первый метод, который приходит на ум, когда необходимо получить пресную воду из морской при минимуме оборудования,— солнечная дистилляция. В простейшем солнечном дистилляторе, подобном изображенному на фиг. 13.3, солнечная энергия используется для выпаривания воды, которая затем конденсируется на охлажденной поверхности и собирается. Более сложным, но принципиально близким является процесс диффузионной конденсации (фиг. 13.4), при котором вода испаряется с вращающегося диска, диффундирует через узкое воздушное пространство и собирается на неподвижной охлаждаемой конденсирующей поверхности. Для работы установки необходим источник энергии с целью нагрева соленой воды и вращения вала; тем не менее использование таких установок для получения небольших количеств воды, видимо, вполне приемлемо.



Фиг. 13.3. Простой солнечный дистиллятор.



Фиг. 13.4. Диффузионная конденсационная установка.

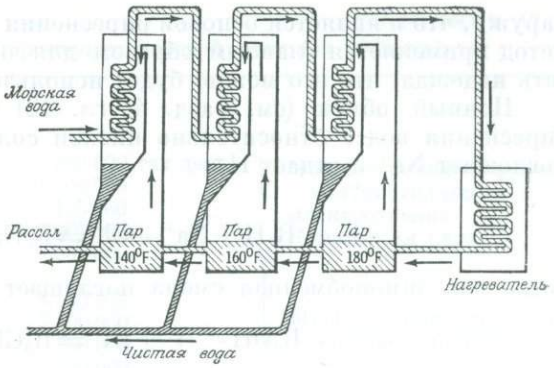
1 — охлаждающий поток; *2* — конденсирующие пластины; *3* — вращающийся диск; *4* — пресная вода; *5* — соленая вода.

Классическим методом очистки воды является, несомненно, дистилляция. Дистилляция — один из наиболее важных промышленных методов опреснения. Разработан ряд технических модификаций этого метода: многостадийная перегонная дистилляция (фиг. 13.5), длиннотрубная вертикальная дистилляция, многостадийная комбинированная дистилляция, паро-компрессионная дистилляция. Но, как отмечалось в гл. 1, молекулы воды весьма не склонны к отделению. Для перевода воды из жидкого в газообразное состояние требуется по сравнению с другими веществами огромное количество энергии. Однако для превращения жидкости в твердое вещество требуется меньше 1/16 той энергии, которая затрачивается на испарение. Допол-

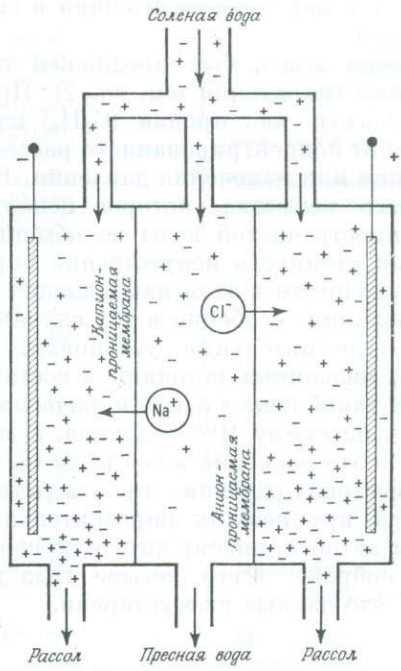
нительная выгода использования низких температур заключается в том, что сложности, связанные с размерами установок и коррозией, сокращаются до минимума. В связи с этим вымораживание представляется перспективным методом фазового перехода для опреснения морской воды. Если водный раствор электролита замерзает не слишком быстро, образуются кристаллы чистого льда и концентрация солей в остаточной жидкости повышается (см. также разд. 4 относительно морского льда). Основной проблемой процесса вымораживания, который, как и дистилляция, имеет ряд технических вариантов, является механическое разделение твердой и жидкой фаз.

При электродиализе ионы выносятся под влиянием наложенного электрического поля из раствора электролита через полупроницаемую пленку (фиг. 13.6). Поскольку сила тока зависит от концентрации электролита, в настоящее время этот процесс применяется в основном для опреснения не морских, а солоноватых вод, в которых концентрация солей ниже. В ходе производственного процесса полупроницаемая пленка постепенно приходит в негодность, поэтому в одном из вариантов этого метода — «транспортируемого обессоливания» — она заменяется неселективной мембраной.

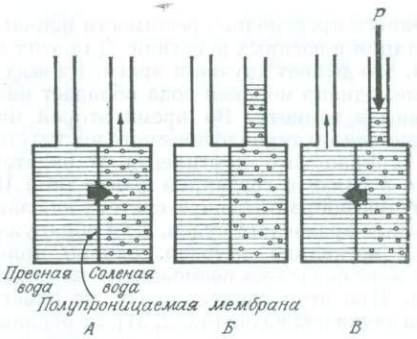
Если чистая вода и соленый раствор разделены пленкой, проницаемой для воды, но непроницаемой для электролита, молекулы воды диффундируют через пленку в соленый раствор, разбавляя его и вызывая повышение осмотического давления (фиг. 13.7). Противоположным образом, если раствор подвергается давлению, которое выше осмотического, молекулы воды выдавливаются через пленку



Ф и г. 13.5. Процесс многостадийной перегонной дистилляции.



Ф и г. 13.6. Электродиализ.



Ф и г. 13.7. Обратный осмос.
А — нормальный осмос; *Б* — осмотическое равновесие; *В* — обратный осмос.

наружу, что и является основой опреснения методом обратного осмоса. Этот метод применяется главным образом для опреснения солоноватых вод, но есть надежда, что его можно будет использовать и для морской воды.

Ионный обмен (см. разд. 4, гл. 12) также можно использовать для опреснения вод с относительно низкой соленостью. Катионобменная смола поглощает Na^+ и отдает H^+:

$$R_cH + Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_cNa + H^+ + Cl^-, \qquad (13.5)$$

тогда как анионобменная смола поглощает Cl^- и отдает OH^-.

$$R_aOH + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_aCl + H^+ + OH^-. \qquad (13.6)$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H_2O$$

Однако этот метод дорогостоящий в связи со сложностью регенерации ионообменников.

Помимо этого, был предложен также метод опреснения, основанный на явлении гидратации (см. гл. 2). При этом образуются кристаллогидраты таких веществ, как пропан (C_3H_8) или двуокись углерода, которые затем отделяют от концентрированного рассола, отмывают и разлагают посредством нагревания или изменения давления. В результате вода отделяется от гидратирующего вещества, которое используется вновь.

Стоимость чистой воды из обычных источников медленно повышается, тогда как стоимость искусственно опресненной воды быстро падает благодаря проводимым в этом направлении исследованиям и техническим усовершенствованиям, особенно в тех случаях, когда создаются крупные промышленные опреснительные установки. В настоящее время стоимость воды из обоих названных источников составляет около 50 центов на 1000 галлонов. При такой цене в одной кубической миле морской воды содержится пресной воды на сумму 10^{10} долларов, а золота — всего на сумму 10^5 долларов. Золото — это роскошь, а без воды мы погибнем. В табл. 13.2 обобщены данные о местонахождении, производственной мощности и производственных процессах крупнейших опреснительных установок мира. По поводу этой таблицы автор приносит читателю свои извинения: хотя приведенные в ней данные собраны всего четыре года назад, эта отрасль развивается столь быстро, что данные уже устарели.

3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕДАЧИ ЗВУКА В ВОДЕ

Человек преисполнен решимости использовать океан в качестве арены исследования, эксплуатации и военных действий. Для этих целей, как благих, так и дурных, необходимо «видеть», что делают друзья и враги. Из всех своих чувств человек более всего полагается на зрение, однако морская вода обладает низкой светопроницаемостью и глубины океана погружены в темноту. Во время второй мировой войны лабораторией им. Линкольна Массачусетсского технологического института была разработана радарная система обороны Североамериканского континента от налетов вражеской авиации. В настоящее время, особенно в связи с созданием ракет типа Поларис, стало необходимым срочно создать аналогичную оборонительную систему для защиты американского побережья от надводных и подводных вражеских судов. Для обнаружения находящихся под водой предметов было испытано несколько методов, однако приоткрыть сколько-нибудь удовлетворительно «окно» в море оказалось возможным с помощью лишь одного явления — передачи звуковой энергии. При этом следует сразу же отметить, что применение локации, или техники передачи звука под водой [43, 2, 31], не ограничивается областью военно-морских операций. Напротив, локация является неоценимым средством для исследования топографии и геологии океанского дна и даже подстилающих пород. В то же время родственный ультразвуковой метод все шире используется для фундаментальных исследований свойств и структуры жидкостей, в том числе воды и водных растворов электролитов.

Таблица 13.2

Основные предприятия по опреснению морской воды (на 1965 г.) [1]

Действуют или строятся		
Средний Восток		
Катар, Доха	360 000 гал/день	Многостадийная перегонная дистилляция
Катар, Доха	1 800 000	
Саудовская Аравия, Дахран	105 000	Электродиализ
Саудовская Аравия, Дахран	200 000	Компрессия пара
Нейтральная зона, Аравийский полуостров	500 000	
Кувейт	5 520 000	
Кувейт	2 400 000	Многостадийная перегонная дистилляция
Ахмади	360 000	
Ахмади	720 000	
Эль-Шаиба	6 000 000	
Кувейт	240 000	Электродиализ
Атлантический океан — Средиземное море		
АРЕ, Синайский полуостров	600 000	
Италия, Таранто	1 200 000	Многостадийная перегонная дистилляция
Мальта, Ла-Валетта	1 200 000	
Израиль, Эйлат	1 000 000	
Израиль, Эйлат	240 000	Вымораживание
Марокко, Сента	1 060 000	
Остров Гернси	600 000	Многостадийная перегонная дистилляция
Канарские острова	650 000	
Ливия	200 000	
Карибское море — Южная Америка		
Нидерландская Вест-Индия		
Остров Кюрасао	3 400 000	
» »	1 600 000	
Остров Аруба	2 650 000	
» »	795 000	
Виргинские острова		Многостадийная перегонная дистилляция
Остров Сент-Томас	1 000 000	
» »	275 000	
Остров Санта-Крус	1 500 000	
Венесуэла, Порт-Кардон	1 270 000	
Бермудские острова, военно-воздушная база	200 000	Компрессия пара
Куба, Гуантанамо	2 250 000	
Чили, Чаньяраль	240 000	Многостадийная перегонная дистилляция
Багамские острова, Нассау	1 440 000	
США		
Калифорния, Каталина	150 000	Многостадийная перегонная дистилляция
Аризона, Бакай	650 000	Электродиализ
Южная Дакота, Уэбстер	250 000	
Северная Каролина, Райтсвилл	200 000	Вымораживание
Нью-Мексико, Розуэлл	1 000 000	Компрессия пара
Техас, Фрипорт	1 000 000	Вертикальная длиннотрубная дистилляция
Техас, Чоколат-Бейю	900 000	
Виргиния, Поссам-Пойнт	188 000	Многостадийная перегонная дистилляция
Калифорния, Мосс-Лендинг	376 000	
Теннесси, Парадайз	418 000	
Флорида и Ки-Уэст	2 620 000	
У границы США — Мексика	100 000 000	Пока не решено
Планируются		
Египет	50 000 000	
Гонконг	3 000 000	
Нью-Йорк, Риверхед	1 000 000	
Южная Калифорния	150 000 000	Неизвестно
Израиль	100 000 000	
Саудовская Аравия	2 000 000	
Испания, юго-восточное побережье	2 000 000	

[1] Из «Business Week», № 1883, 120, 16 октября 1965 г.

Существуют локационные системы двух типов: *активные*, т. е. подача звукового сигнала к объекту и принятие отраженного сигнала, и *пассивные*, т. е. обнаружение любых звуковых сигналов, исходящих от объекта. Проходя через толщу морской воды, звуковой сигнал ослабевает в результате явлений двух категорий: а) дисперсии, рассеяния и отражения, представляющих собой отклонение от направления звукового луча; б) абсорбции, которая вместе с неизбежным ослаблением из-за сферического распространения волн представляет собой снижение уровня энергии, или интенсивности, звукового поля.

Как указывалось ранее [41], физическая химия морской воды и связанные с ней структурные изменения мало влияют на скорость звука, но зато непосредственно определяют абсорбцию звука в морской воде. Скорость звука в определенной среде зависит от ее плотности и сжимаемости. Поэтому скорость звука в морской воде связана с параметрами, которые влияют на ее плотность и сжимаемость, т. е. с температурой, давлением и соленостью, причем такова же последовательность их относительного значения (табл. А.28 приложения). Относительное значение температуры, давления и солености наглядно демонстрируется эмпирическим уравнением, предложенным Вильсоном [90] [1] для интервалов температур от —4 до +30 °С, давлений от 1 до 1000 кг/см^2 и соленостей от 0 до 37‰:

$$V = 1449{,}14 + V_T + V_P + V_S + V_{STP}, \tag{13.7}$$

где

$$V_T = 4{,}5721T - 4{,}4532 \cdot 10^{-2}T^2 - 2{,}6045 \cdot 10^{-4}T^3 + 7{,}9851 \cdot 10^{-6}T^4,$$

$$V_P = 1{,}60272 \cdot 10^{-1}P + 1{,}0268 \cdot 10^{-5}P^2 + 3{,}526 \cdot 10^{-9}P^3 - 3{,}3603 \cdot 10^{-12}P^4,$$

$$V_S = 1{,}39799\,(S-35) + 1{,}69202 \cdot 10^{-3}\,(S-35)^2,$$

$$\begin{aligned} V_{STP} = {} & (S-35)\,(-1{,}1244 \cdot 10^{-2}T + 7{,}771 \cdot 10^{-7}T^2 + 7{,}016 \cdot 10^{-5}P - \\ & - 1{,}2943 \cdot 10^{-7}P^2 + 3{,}15 \cdot 10^{-8}PT + 1{,}5790 \cdot 10^{-9}PT^2) + \\ & + P\,(-1{,}8607 \cdot 10^{-4}T + 7{,}4812 \cdot 10^{-6}T^2 + 4{,}5283 \cdot 10^{-8}T^3) + \\ & + P^2\,(-2{,}5294 \cdot 10^{-7}T + 1{,}8563 \cdot 10^{-9}T^2) + P^3\,(-1{,}9646 \cdot 10^{-10}T). \end{aligned}$$

Влиянием растворенных газов на скорость звука в морской воде можно пренебречь [34], однако большое количество воздушных пузырьков, размеры которых малы по сравнению со звуковым импульсом, может изменить плотность и сжимаемость среды, а следовательно, и скорость звука.

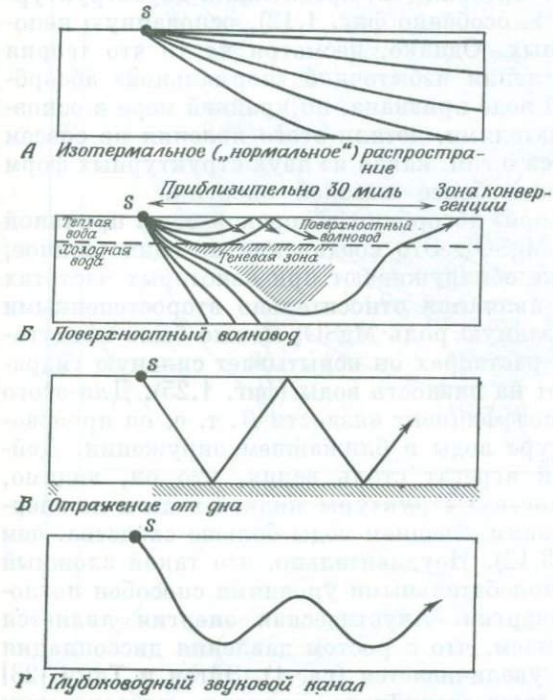
Если в морской воде имеются градиенты плотности или сжимаемости, звуковой луч отклоняется в сторону зоны меньшей плотности. Таким образом, поскольку с глубиной давление увеличивается, а вертикальные профили температуры и солености сложны (фиг. 1.3 введения), путь звукового луча в общем случае также сложен (фиг. 13.8). Однако эту сложность можно обратить на пользу. В частности, вертикальный температурный профиль, подобный изображенному на фиг. 1.3, может быть причиной возникновения поверхностного волновода (фиг. 13.8,*Б*), который служит проводником акустической энергии. Другой вид волновода, глубоководный звуковой канал (фиг. 13.8,*Г*), возникает в тех случаях, когда звуковой луч попадает в ловушку, попеременно отклоняясь вверх от зон с повышенным давлением и вниз от зон с повышенной температурой.

Более сильное отклонение, или рассеяние, происходит благодаря наличию в море неоднородностей. Крупномасштабные отклонения происходят на границе двух основных поверхностей раздела с воздухом и дном, которое представляет собой сравнительно консолидированную поверхность, что и используется при эхолотировании (фиг. 13.8,*В*). Мелкомасштабное откло-

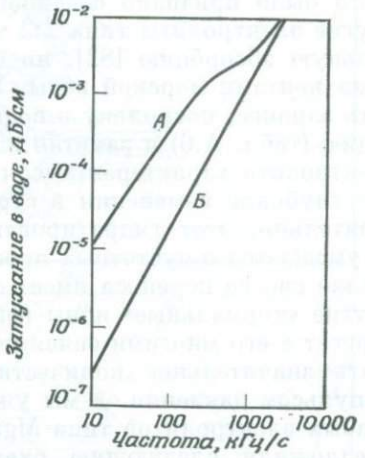
[1] Это второе уравнение Вильсона [90], которое несколько отличается от первого, приведенного в табл. А.28.

нение происходит за счет взвешенных в морской воде твердых частиц, организмов и воздушных пузырьков. В некоторых районах океана в толще воды существует рассеивающий слой, глубина которого меняется дважды в сутки. Оказалось, что это удивительное явление обусловлено наличием крупных популяций организмов, которые ночью поднимаются вверх для питания, а в дневные часы опускаются в неосвещенные глубины, чтобы спастись от хищников.

Скорость звука в море меняется в горизонтальном и вертикальном направлениях не только от места к месту, но в некоторых районах может



Ф и г. 13.8. Примеры хода звуковых волн в море.



Ф и г. 13.9. Поглощение ультразвуковой энергии в чистой (Б) и морской воде (А) [46].

значительно меняться и во времени. Эти изменения могут быть хаотическими в результате тепловых флуктуаций структуры воды [66, 88] или иногда систематическими вследствие периодических процессов, например, внутренних волн [11, 48].

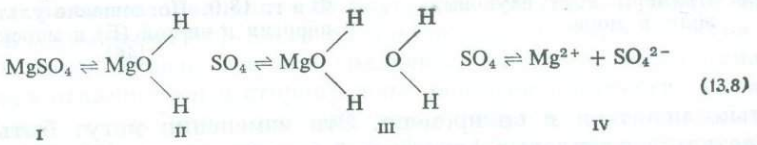
Потери звуковой энергии связывают в основном просто с геометрическим распространением, однако звуковое поле значительно ослабляется и в результате абсорбционных процессов. При наличии в море неоднородностей происходит не только рассеяние, но и поглощение звука. Воздушные пузырьки, включая заполненные воздухом полости организмов, в этом отношении особенно эффективны, причем даже значительно более, чем взвешенные твердые частицы сопоставимого размера. Но и при отсутствии неоднородностей морская вода обладает большой способностью поглощать звуковые колебания, особенно высокочастотные (фиг. 13.9). Существуют два типа абсорбционных процессов: «нормальная» абсорбция, происходящая как в чистой, так и в морской воде, и дополнительная «аномальная» абсорбция, свойственная только морской и не проявляющаяся в пресной воде. Согласно гидродинамической теории, ослабление звука в жидкости (α) выражается

формулой

$$\frac{\alpha}{f^2} = 8\pi^2 \frac{\mu V_s}{3V^3}, \qquad (13.8)$$

где f, μ, V_s и V — частота, вязкость, удельный объем и скорость звука соответственно. Однако для чистой воды наблюдаемое значение α/f^2 приблизительно в три раза больше расчетного. Холл [35] объясняет эту избыточную «нормальную» абсорбцию структурными переходами в воде, т. е. сдвигом равновесия между двумя различными структурными состояниями жидкой воды. Эта теория была затем несколько модифицирована Литовцем и Карневейлом [49]. Впоследствии Дэвис и Литовиц [12] предложили двухструктурную модель жидкой воды (см. гл. 1, особенно фиг. 1.12), основанную непосредственно на акустических данных. Однако, несмотря на то что теория структурных переходов для объяснения избыточной «нормальной» абсорбции акустической энергии в чистой воде признана, по крайней мере в основных своих чертах, всеми исследователями, детали этого явления не совсем ясны. Особенно это касается вопроса о том, какая из двух структурных форм представляет состояние, отвечающее более высокой энергии.

Вернемся, однако, к «аномальной» абсорбции в морской воде: причиной этого было признано соединение $MgSO_4$. Это соединение не единственное; другие электролиты типа 2:2 также обнаруживают при некоторых частотах сильную абсорбцию [82], но они являются относительно второстепенными компонентами морской воды. Указанную роль $MgSO_4$ можно было предугадать заранее, поскольку в водных растворах он испытывает сильную гидратацию (табл. А.6) и заметно влияет на вязкость воды (фиг. 1.25). Для этого электролита характерен высокий коэффициент вязкости B, т. е. он производит глубокие изменения в структуре воды в ближайшем окружении. Действительно, этот гидратированный агрегат столь велик, что он, видимо, не умещается в пустотных пространствах структуры жидкой воды и по энергетике своего переноса имеет с вязким течением воды больше сходства, чем другие «нормальные» ионы (фиг. 3.12). Неудивительно, что такой сложный агрегат с его многими связями и колебательными уровнями способен поглощать значительное количество энергии. Акустическая энергия является импульсом давления, а мы уже знаем, что с ростом давления диссоциация слабых электролитов типа $MgSO_4$ увеличивается (гл. 1). Эйген и Тамм [23] предложили следующую схему многостадийного процесса диссоциации:



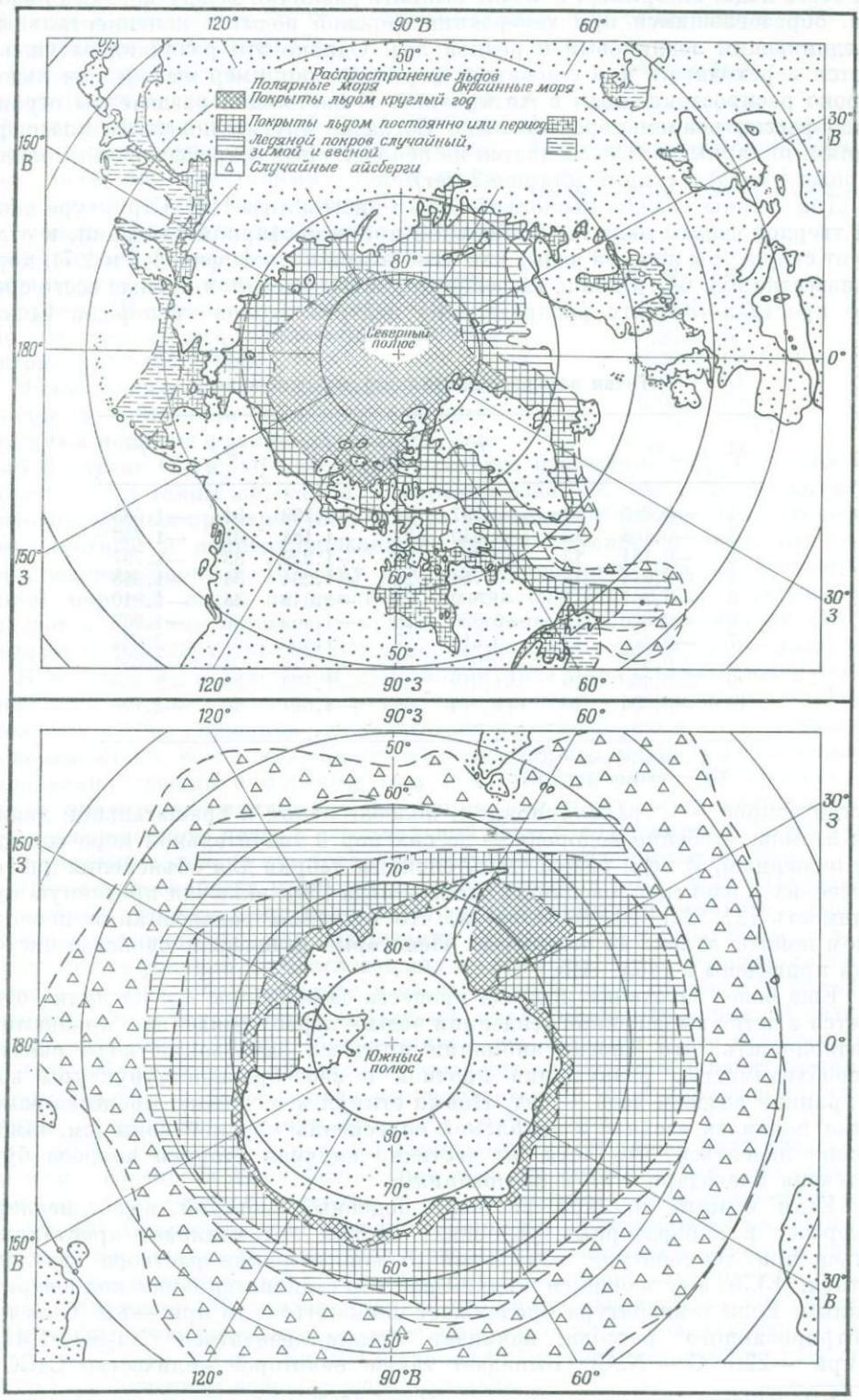
(13.8)

Фишер [26, 27, 28] опубликовал серию статей об ультразвуковой абсорбции и влиянии давления на диссоциацию $MgSO_4$, в которых эта модель с успехом использовалась для количественных расчетов.

Торп [79] сообщает о подобной же систематической аномалии при затухании звука низкой частоты в глубинах океана, однако пока неясно, происходит это из-за потерь энергии на границе раздела или благодаря процессам структурных переходов с участием воды или электролита, о чем говорилось выше.

4. ПРОЦЕСС ЗАМОРАЖИВАНИЯ И МОРСКОЙ ЛЕД

Обширные пространства полярных морей покрыты льдом (фиг. 13.10). Химический состав и физические свойства этого льда чрезвычайно изменчивы, что отражает разнообразие условий его формирования, возраста и таяния. В результате имеется ряд способов соответствующей классифика-



Ф и г. 13.10. Распространение ледяного покрова в полярных районах [15].

ции этого льда. Например, полезно выявить различия между морским льдом, т. е. образовавшимся при замерзании морской воды, и континентальным, объединяющим ледниковый и речной лед. Однако эти различия затушевываются переходными или сложными формами, например шельфовым льдом, широко распространенным в Антарктике. В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением морского льда. Согласно другим полезным классификациям, полярный лед разделяется на неподвижный и дрейфующий, молодой (моложе 1 года) и старый (старше 2 лет).

Для начала скажем несколько слов о чистом льде [19]. Структура обычной твердой формы льда-I_h, стабильной при атмосферном давлении, в отличие от структуры жидкой воды, как отмечалось в гл. 1 (фиг. 1.5 и 1.7), хорошо известна [63, 64]. Однако имеющиеся данные касаются прежде всего среднего пространственного распределения центров атомов кислорода. Совсем

Таблица 13.3

Точки замерзания (таяния) морской воды

S[1]	T[2]	S	T	S	T	S	T
1	—0,055	11	—0,587	21	—1,129	31	—1,683
2	—0,108	12	—0,640	22	—1,184	32	—1,740
3	—0,161	13	—0,694	23	—1,239	33	—1,797
4	—0,214	14	—0,748	24	—1,294	34	—1,853
5	—0,267	15	—0,802	25	—1,349	35	—1,910
6	—0,320	16	—0,856	26	—1,405	36	—1,967
7	—0,373	17	—0,910	27	—1,460	37	—2,024
8	—0,427	18	—0,965	28	—1,516	38	—2,081
9	—0,480	19	—1,019	29	—1,572	39	—2,138
10	—0,534	20	—1,074	30	—1,627	40	—2,196

[1] S — соленость, $^0/_{00}$.
[2] T — температура, °C.

другой вопрос — о трансляционном, колебательном и вращательном движении атомов, особенно водорода,— до сих пор в значительной мере остается невыясненным. И хотя разработаны сложные теории для объяснения диэлектрических и электропроводящих свойств льда [60], включая протонную проводимость [21, 22], представляется, что процессы релаксации и переноса в нем поняты далеко не полностью. Некоторые физические свойства чистого льда приведены в табл. А.5.

Еще более загадочна природа процесса замерзания; это наглядно отражается в четко выраженной тенденции воды к переохлаждению. Можно лишь предположить, что многие аномалии процесса замерзания воды связаны с необходимостью разрушения прочной и своеобразной структуры воды на границе раздела вода — лед. Новый стимул к изучению процесса замерзания появился в связи с проблемой опреснения морской воды (см. выше). Можно надеяться, что хотя бы частично научная сторона вопроса будет выяснена благодаря этим исследованиям.

Если водный соляной раствор, подобный морской воде, медленно замерзает в лабораторных условиях, чистый лед начинает кристаллизоваться при температуре, зависящей от концентрации раствора (фиг. 1.23 и табл. 13.3), а остающийся жидкий раствор становится более концентрированным. Если температура продолжает понижаться, то при —8,2 °C из концентрированного рассола начинает кристаллизоваться $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, а при —22,9 °C — NaCl. Выпадает также некоторое количество $CaCO_3$[1].

[1] Э. Паундер (Физика льда, изд-во «Мир», 1967) сообщает, что при температуре —36,8° С из рассола, образующегося из морской воды, начинает выпадать в твердую фазу KCl, при —43,2° С — $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ и при —54° С — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.— *Прим. ред.*

Наконец, при температуре —55 °С замерзает вся система. Анализ 1 кг морской воды с соленостью 35,05‰, замороженной при температуре —30 °С, дал следующие результаты [78]:

Твердая фаза:

931,9 г кристаллов льда
20,23 г кристаллического NaCl
3,95 г кристаллического Na_2SO_4

следы кристаллического $CaCO_3$

Рассол (43,95 г):

23,31 г H_2O
1,42 г Na^+
1,31 г Mg^{2+}
0,38 г K^+
0,39 г Ca^{2+}
7,03 г Cl^-
0,08 г Br^-
0,09 г SO_4^{2-}

Однако при быстром замерзании раствора электролит может попасть в состав льда либо при захвате ионов, либо при захвате мелких капель рассола. Процесс захвата ионов является селективным — одни ионы захватываются легче, чем другие. В результате может произойти разделение зарядов и возникнут значительные электрические потенциалы. Это интересное явление известно как эффект Воркмана — Рейнолдса [92] и было предложено для объяснения причины электризации при грозе.

Можно ожидать, что явления, происходящие в описанной последовательности, приведут к ионному фракционированию, особенно в случае Cl^- и SO_4^{2-}, но, вообще говоря, отношение SO_4^{2-}/Cl^- остается в морском льду таким же, как и в морской воде [50], несмотря на наличие противоположных примеров [89]. В море в отличие от лабораторных условий более плотный и концентрированный рассол опускается вниз, отступая перед ледовым фронтом. Поэтому лед образуется не из рассола, а из опресненной морской воды, за исключением тех случаев, когда морская вода попадает в ледяные карманы-ловушки. Однако в последнем случае это не вызывает осложнений, поскольку замерзание происходит в толще льда.

В пресной воде пластинки кристаллов льда параллельны поверхности замерзания. В морской воде в результате процессов перемещения электролитов они имеют тенденцию располагаться по отношению к этой поверхности вертикально, чем и объясняется волокнистая структура и вертикальные направления трещин в морском льду [13]. Направление оси кристаллов, видимо, значительно влияет на содержание соли; в случае природного озерного льда молочного цвета с вертикальной осью C содержится гораздо больше примесных солей, чем в прозрачном льду с горизонтальной осью C [10].

Некоторые свойства морского льда приведены в табл. А.29. Два наиболее важных фактора, определяющие физико-химические свойства льда,— соленость и пористость, или содержание воздуха. Они в свою очередь зависят от особых условий, существовавших во время процесса замерзания и старения льда. Лед, образующийся в очень соленой воде, отличается большей соленостью, чем тот, который образуется в менее соленых морях. В результате захвата ионов быстро образующийся лед является более соленым, чем медленно образующийся. Поскольку скорость замерзания зависит от температуры воздуха, соленость льда увеличивается по мере уменьшения температуры, повышаясь, например, от 5,64‰ при —16 °С до 10,16‰ при —40 °С. Различия в скорости замерзания могут также быть следствием изменения солености на глубине толщи льда, но здесь ситуация осложняется подвижностью ячеек с рассолом и их медленным перемещением во льду [37, 40, 45]. Скорости такой миграции меняются от нескольких миллиметров в день до нескольких миллиметров в час; они не связаны с размером капель рассола, но в значительной мере зависят от наличия температурного градиента. Харрисон [37] отмечает также, что капли увеличиваются в размерах и ускоряют свое движение по мере приближения к поверхности раздела лед — жидкость. Уикс и Ли [87] установили систематическое снижение солености с увеличением возраста морского льда.

Это подводит нас к вопросу о строении морского льда. Когда образец чистого льда подвергается медленным цикличным температурным измене-

ниям, его твердость повышается. Однако по мере старения морского льда происходит обратное, и его структура ослабляется настолько, что на конечных этапах процесса старения лед становится, как говорят, «гнилым». По мере старения льда имеющийся в нем рассол под действием силы тяжести

Таблица 13.4

Содержание газа в морском льду и других разновидностях льда [51]

А. Анализы воздуха в образцах льда

Образец	Плотность льда, г/см³	Количество газа, см³/кг	Давление газа, бары	Состав газа			
				N_2	O_2	Ar	CO_2
Лед айсбергов							
1	0,906	25,2	1,9	77,7	21,3	0,94	0,084
2	0,880	51,9	1,1	77,9	21,2	0,93	0,031
3	0,894	29,2	1,0	78,0	21,0	0,93	0,098
4	0,877	34,6	0,7	78,3	20,8	0,93	0,04
5	0,885	75,4	1,8	78,1	20,9	0,93	0,10
6	0,891	67,1	2,2	78,3	20,7	0,93	0,08
7		40,8		77,9	21,2	0,93	0,030
Лед ледников							
1	0,886	36,0	0,9	78,3	20,7	0,93	0,028
2	0,913	15,8	3,3	73,2	25,3	1,22	0,29
Морской лед							
1	0,909	8,9	0,9	76,8	21,3	0,93	0,98
2	0,915	2,2	0,9	54,2	20,6	0,99	24,3
3	—	21,2	—	69,3	29,0	1,1	0,53
4	—	19,8	—	71,4	26,5	1,1	1,0
5	—	10,7	—	69,5	29,0	0,97	0,60
6	—	16,4	—	67,7	31,0	0,94	0,41
7	—	15,7	—	74,3	23,8	1,1	0,84
8	—	19,9	—	72,5	25,4	1,1	0,93
Озерный лед							
1	0,916	1,0	1,0	52,2	22,0	1,0	24,8

Б. Соотношения концентраций газовых компонентов в различных образцах

Образец	Общее содержание газа, см³/кг	Коэффициент удержания газа, %	N_2/Ar	N_2/O_2	N_2/CO_2	Cl^-, млн$^{-1}$
Морской лед						
1	8,9	38,5	82,6	3,61	78,4	8,3
2	2,2	9,5	54,7	2,64	2,23	16,4
3	21,2	91,8	62,4	2,39	131,0	1 865
4	19,8	85,7	63,2	2,69	71,4	328
5	10,7	46,3	71,7	2,40	116,0	1 809
6	16,4	71,0	72,0	2,18	165,0	1 880
7	15,7	68,0	67,5	3,12	88,5	2 800
8	19,9	86,1	65,9	2,85	78,0	
Озерный лед	1,0	3,3	51,2	2,37	2,1	
Дистиллированная вода при 0 °С	29,9	100	37,9	1,80	(42)	
Морская вода с соленостью 34,5‰ при 0 °С	23,1	100	37,5	1,81	(30)	19 100
Атмосферный воздух			34,0	3,73	2400	

постепенно мигрирует вниз, а на месте его прежних гнезд образуются воздушные карманы. Лед из менее соленых морей содержит поэтому меньше воздуха, чем из более соленых. Лед из солоноватых вод Финского залива содержит по объему 4% воздуха, а из соленых вод Баренцева моря — 8%.

Однако с удалением включений рассола можно связать только часть содержащегося в морском льду воздуха. Другая часть, как и сам рассол, захватывается в процессе замерзания, причем в тем большем количестве, чем быстрее происходит замерзание. Часть газа может образоваться также при изменении растворимости атмосферных газов в рассоле в зависимости от температуры, давления и концентрации электролитов.

Анализы Мацуо и Мияке [51] (табл. 13.4) свидетельствуют о несколько иной последовательности событий. Они установили, что молодой лед содержит больше воздуха, чем старый, что коррелируется с его соленостью, и пришли к выводу об удалении растворенных во льду газов вместе с рассолами. Согласно данным предыдущих исследований, относительное содержание O_2 в газах из морского льда больше, чем в воздухе, но меньше,чем в морской воде. Результаты Мацуо и Мияке [51] показывают, что N_2 удерживается прочнее, чем другие, элементарные атмосферные газы; по мнению указанных авторов, это связано с образованием во льду азотистой решетки. Таблица 13.4,*Б* показывает, что CO_2 также прочно удерживается во льду. Содержание газа влияет на плотность льда сильнее, чем соленость (табл. А.29*А*). Большая изменчивость теплопроводности морского льда обусловлена колебаниями в содержании воздуха, или пористостью. Снег и лед — хорошие изоляторы. Поэтому при анализе теплового баланса полярных морей следует учитывать теплопроводность ледяного покрова [17, 80].

5. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ ЖИЗНИ В МОРЯХ

С тех пор как Сократ провозгласил свое знаменитое кредо «познай самого себя» (изречение дельфийского оракула), основной темой натурфилософии стала природа человека. Даже физические науки привлекают нас в конце концов не столько тем, что они сообщают нам о внешнем мире, сколько тем, что они говорят нам о нас самих. Не только биологические и общественные науки, но все вообще дисциплины сводятся, в сущности, к одним и тем же центральным вопросам: «Что мы такое?», «Откуда мы произошли?» и еще более смелому: «Куда мы идем?».

История науки констатирует, что философские представления, связанные с этими кардинальными вопросами, развивались по кругу. Космогоническая мифология многих религий мира, древних и современных, исходила из того, что Вселенная произошла из воды. Собственно наука (т. е. то, что можно было бы назвать логическим эмпиризмом) началась с Фалеса Милетского, который считал, что «вода — самое лучшее, что есть», все рождается из воды и все сущее — производное воды. Его последователи, в частности Эмпедокл, создали очень стройную схему процесса биологической эволюции, вплоть до появления человека, который произошел, согласно этим представлениям, от рыбоподобных существ. Сегодня ученые снова обращаются к морю. Со времени Эмпедокла люди исследовали континенты, звезды, Луну, галактики, атом, и вот теперь они вновь вернулись к морю, ибо пришли к убеждению, что именно здесь началась жизнь (А. И. Опарин [61]; Фокс [30]; см. также «Труды I Международного симпозиума о происхождении жизни на Земле», Москва, 1957). Они понимают, что если беспощадное время, стирающее все следы, и оставило нам хоть какие-то ключи к разгадке происхождения жизни на Земле и ее дальнейшей длительной эволюции, то эти ключи находятся где-то в океанах. Разгадка нашего происхождения, нашего бытия, а может быть, даже нашего будущего скрывается в море. Сокровенные тайны жизни заключены именно здесь — в мириадах живых форм, в геологической летописи древних морей, в самóй морской воде.

Живая клетка — чрезвычайно сложная динамическая структура. Даже самые современные химические предприятия, созданные человеком, необычайно примитивны по сравнению с ней. Однако при первом же обращении

к проблеме происхождения и эволюции жизни удивляет не то, что мы знаем так мало, а скорее то, что мы знаем так много. По словам Бернала [1] [6], «у нас есть теперь каркас истории происхождения жизни». Хотя подробностей по-прежнему недостаточно и на многие вопросы мы не получим ответа

Таблица 13.5

Выход органических компонентов при электрическом разряде в искусственной атмосфере примитивной Земли [54]

А. Выход аминокислот

Аминокислота	Моль · 10^5	мг	Молярное отношение (глицин-1)	Выход, %
Опыт 1				
Глицин	63	47	1,00	2,1 (4,0)
Аланин	34	30	0,54	1,7 (3,2)
Саркозин	5	4	0,08	0,3 (0,5)
β-Аланин	15	13	0,24	0,8 (1,5)
B_1	1	1	0,02	0,07 (0,13)
α-Аминобутириловая кислота	5	5	0,08	0,3 (0,6)
B_2	3	3	0,05	0,2 (0,4)
Опыт 2				
Глицин	55	41	1,00	1,8 (3,2)
Аланин	36	32	0,65	1,8 (3,2)
Саркозин	2	2	0,04	0,1 (0,2)
β-Аланин	18	16	0,33	0,01 (0,02)
B_2	0,1	0,1	0,002	0,01 (0,02)
α-Аминобутириловая кислота	3,0	3,0	0,054	0,2 (0,34)
B_1	0,4	0,4	0,007	0,03 (0,05)
Опыт 3				
Глицин	80	60	1,0	0,46 (2,1)
Аланин	9	8	0,11	0,08 (0,3)
Саркозин	86	77	1,07	0,74 (3,4)
β-Аланин	4	3	0,05	0,03 (0,1)
B_1	12,5	12,9	0,16	0,14 (0,63)
α-Аминобутириловая кислота	1	1	0,01	0,01 (0,05)
B_2	14,7	15,2	0,18	0,17 (0,76)

Б. Выход кислот

Кислота	Моль · 10^5	мг	Выход, %
Опыт 1			
Муравьиная	233	107	3,9 (7,4)
Уксусная	15,2	9,1	0,5 (1,0)
Пропионовая	12,6	9,1	0,6 (1,2)
Гликолевая	56	42	1,9 (3,5)
Молочная	39	35	1,8 (3,4)
Опыт 2			
Муравьиная	149	69	0,4 (2,0)
Уксусная	135	81	0,7 (3,5)
Пропионовая	19	14	0,2 (0,7)
Гликолевая	28	21	0,2 (0,7)
Молочная	4,3	3,9	0,03 (0,2)

[1] Ранее упоминалось, что этот выдающийся ученый, занимающийся проблемой биогенеза, является также создателем современных теорий структуры воды, и это не случайное совпадение.

еще долго, а может быть, и никогда, главные вопросы хотя бы намечаются; по крайней мере основные умозрительные барьеры уже преодолены.

Первый из этих барьеров был эмоциональным и имел метафизическую основу: убеждение, будто «органические» соединения могут образоваться лишь при посредстве живых клеток, т. е. что их возникновение является в определенном смысле «сверхъестественным» и предполагает участие некоей «жизненной силы». Это представление было поколеблено в 1824 г., когда Вёлер установил, что известное органическое соединение, мочевина, являющаяся конечным продуктом белкового обмена, может быть получено путем выпаривания раствора типичной неорганической соли — цианата аммония. Подобно тому как гелиоцентрическая теория Коперника освободила космологию от мистических и антропоморфистских элементов и поместила Солнечную систему на подобающее ей место в системе Природы, простой эксперимент Вёлера революционизировал биологическую мысль и отвел органической химии подобающее ей место в системе химии в целом, показав, что жизнь — естественный процесс, объясняемый с помощью научного метода; тем самым были заложены основы биохимии как науки.

Неорганический синтез мочевины показал, что органические вещества и, следовательно, сама жизнь могли возникнуть в отдаленном геологическом прошлом Земли из чисто «неодушевленных», или неорганических, веществ. Эта долго процветавшая теория спонтанного зарождения жизни из неживых форм была поколеблена работами Пастера. Означали ли результаты работ Пастера, что жизнь на Земле не могла возникнуть чисто естественным путем? Нет. Это означало лишь то, что для процесса спонтанного возникновения жизни требуется значительно больше времени, чем время существования человечества, и (или) что условий среды, необходимых для спонтанного зарождения, на нашей планете более не существует.

В скобках заметим, что теории инопланетного происхождения жизни на Земле [73] не отвечают на вопрос о происхождении самой жизни, а только перемещают проблему в другую, не доступную исследованию область.

Более ста лет отделяют опыт Вёлера, продемонстрировавший *принципиальную* возможность естественного возникновения жизни из неодушевленных веществ, от первого *действительного* синтеза протобиовещества из неорганического материала при искусственно созданных условиях примитивной Земли. Осуществляя идею Юри, Миллер [53, 54] пропустил (с недельным интервалом) электрический разряд через смесь газов CH_4, NH_3, H_2O и H_2, которые, как полагают, составляли примитивную атмосферу Земли, и получил полигидроксильные соединения и аминокислоты — строительные блоки живого вещества (гл. 9). Удалось не только получить большое число таких веществ, но и точно определить их состав (табл. 13.5).

В последние годы подобные эксперименты проводились неоднократно в различных условиях, и их результаты подтвердились. Кроме того, были рассмотрены другие процессы, которые могли привести к образованию из неорганических материалов простых органических веществ, например, к образованию углеводородов в результате реакции некоторых карбидов с водой. Экк и др. [20] рассчитали концентрацию ряда органических веществ (таких, как спирты, карбоксильные кислоты, углеводы, кетоны, амины, эфиры и гетероциклические соединения), которые могли возникнуть при установлении простых равновесий с неорганическими реактивами.

Однако камни — это еще не храм; когда строительные блоки приготовлены, их нужно соединить в единое целое. Теперь нам предстоит преодолеть третий барьер. Каким образом отдельные части были соединены? Соединение это шло длительным и трудным путем, и вероятность каждого шага на этом пути была очень мала. К счастью, отпущенное время было чрезвычайно длительным, возможно, несколько миллиардов лет [6], так что невероятное не не обязательно было невозможным. Биогенез еще больше приближался

к области возможного в том случае, если существовали процессы, способствующие концентрированию составных частей, в противовес силам, которые, напротив, стремятся их разобщить, а также стабилизации их и их комбинаций.

Древние моря представляли собой очень разбавленный «бульон» из протобиологических веществ. Было предложено несколько гипотетических процессов, которые могли бы привести к созданию достаточно высоких концентраций этих веществ, чтобы невероятные стадии процесса возникновения жизни стали вероятными. Дарвин предполагал, что протобиологический бульон мог стать более концентрированным благодаря испарению мелководных бассейнов. Однако более достоверным представляется механизм, предложенный Берналом [6], а именно концентрация в результате абсорбции на поверхностях раздела, о чем неоднократно упоминалось в настоящей книге — на воздушных пузырьках [5, 84], на поверхности моря, на твердых частицах. Вызывает восхищение приведенная Берналом аналогия, согласно которой жизнь, подобно Афродите, родилась из морской пены. Представим себе теперь, что протобиологические вещества, абсорбированные на поверхности воздушных пузырьков, перемещались вверх, к поверхности моря, и присоединялись к другим абсорбированным на ней веществам, а затем выбрасывались волнами и переносились брызгами воды (гл. 11) на пляжи и илы в устьях рек. Здесь, в более обогащенных и теплых водах, эти вещества взаимодействовали между собой, а их агрегаты росли. Ранее мы характеризовали жизнь как борьбу с силами разрушения. Эти силы действовали задолго до возникновения жизни и постоянно угрожали существованию не только органических агрегатов, но и первоначальных органических строительных блоков. В настоящее время такими силами, разрушающими органические вещества, служат жизнедеятельность микроорганизмов, окисление и обращение химических равновесий.

В добиотическом мире проблемы разложения под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, а также окисления не существовало. Вся совокупность данных свидетельствует о том, что примитивная атмосфера Земли была восстановительной и что современные окислительная атмосфера и гидросфера относительно молоды и являются следствием жизнедеятельности организмов. Однако что же сдерживало разрушение за счет нарушения равновесия? Очевидный ответ, возвращающий нас к основной теме этой книги, гласит: *структурная стабилизация*. Полимеризация фрагментов аминокислот уменьшает опасность разрушения, поскольку полимер способен принимать вместе с окружающими молекулами стабильную конфигурацию. Вступают в действие гидрофобные связи, и полимер окружается гидратной оболочкой, которая эффективно защищает его от растворяющей силы окружающей воды (гл. 1). Эти структурные конфигурации могут затем стабилизироваться электролитами морской воды. Уолд [83] приводит в качестве примера подобного превращения образование высокоорганизованных волокон из беспорядочно ориентированных волокон коллагена в водном растворе при добавлении 1% NaCl.

На этой стадии агрегаты могут принять форму коацерватных капель. Смит и Белвер [74] показали, что взвешенные протеиноидные микросферы приобретают структуру коацервата после повторной дегидратации и регидратации, которые могли происходить и в расщелинах скал на берегу древнего моря [38]. Коацерватные капли являются, согласно А. И. Опарину [62], «предшественниками примитивных организмов». По своей структуре протоплазма представляет собой сложный коацерват. По теории Опарина [62], именно на этом уровне вступил в действие механизм эволюции и естественного отбора. Более стойкие и удачливые в борьбе за «пищу» коацерваты выжили, а другие, менее приспособленные, погибли и были съедены.

Коацерватная капля отличается от клетки одной важной структурной

особенностью: у клетки есть оболочка. Молекулы липидов, имеющие форму длинных цепей, обладают гидрофобным и гидрофильным концами. Они способны группироваться в слои, и такие слои или пленки сделали возможным отделение внутренней части коацервата от окружающей среды.

Добавим, что, по представлению Бернала [6], процесс возникновения жизни, от простых атомов до структур, видимых в микроскоп, можно грубо разделить лишь на шесть стадий молекулярной сложности. В начале этой иерархии усложнения полимеров он ставит простую полипептидную цепь (гл. 9), затем идет α-спираль (фиг. 9.2), свернутая спираль, совокупность свернутых спиралей (как в молекуле миоглобина, фиг. 9.6) и, наконец, совокупность различных свернутых спиралей и цепи рибонуклеиновой кислоты (как в вирусе табачной мозаики — одном из простейших живых существ).

Начало было мучительно медленным, но, после того как некоторые важные вехи были пройдены, эволюционный процесс все более и более ускорялся, поскольку появились более эффективные механизмы, способствующие развитию, а именно значительно более действенные биокатализаторы (гл. 9) и более высокоорганизованный процесс выработки энергии, необходимой для сдерживания сил разрушения. Самым первым источником энергии мог быть процесс, аналогичный брожению, т. е. превращению органического материала в продукты разложения CO_2 и энергию. Но если бы не оказалось другого источника энергии, жизнь была бы обречена на гибель, поскольку морская вода содержала чрезвычайно мало органического вещества. Эта катастрофа была предотвращена появлением более совершенного источника энергии — фотосинтеза (использования CO_2, H_2O и солнечной энергии, уравнения 9.2 и 9.3). Фотосинтетический процесс в свою очередь привел к высвобождению O_2, сильного окислителя, и заложил основу для еще более эффективного механизма получения энергии — дыхания (уравнение 9.4). «Если применить аналогию из области экономики, то фотосинтез поднял организмы до уровня получения средств существования, дыхание же предоставило им капитал. Этот капитал они в основном и вложили в огромное предприятие органической эволюции» [83].

В то же время высвобождение O_2 благодаря фотосинтезу привело к образованию слоя озона в верхних слоях атмосферы Земли, что защитило поверхность от смертоносного ультрафиолетового излучения. В результате различные формы жизни смогли, наконец, покинуть море, служившее им убежищем, и отважились выйти на сушу. Затем напряжение спало. Актеры стояли уже за кулисами, и подмостки были готовы к появлению человека.

Ни одно существо не царствует вечно. Но когда наш род, возможно, в результате собственного безрассудства исчезнет, если не здесь, на погибшей Земле, то на каких-нибудь других планетах нашей или иной Галактики, где окажется достаточно воды, жизнь будет вновь возникать, расцветать и развиваться.

...Никогда нельзя смертоносным движеньям
Жизни навек одолеть и ее истребить совершенно.
Но и движенья, что жизнь создают и способствуют росту,
Вечно страданья свои сохранять нерушимо не могут.
Между началами так с переменным успехом в сраженьях
Испокон века война, начавшися, вечно ведется:
То побеждают порой животворные силы природы,
То побеждает их смерть. Мешается стон похоронный
С жалобным криком детей, впервые увидевших солнце.

Лукреций. О природе вещей

ЛИТЕРАТУРА

1. Agar J. N., Rev. Pure Appl. Chem., 8, 1, 1958.
2. Albers V. M., Underwater Acoustics Handbook, Pennsylvania State Univ. Press, University Park, Pa., 1960.
3. Albers V. M., ed., Underwater Acoustics, Plenum Press, New York, 1961.
4. Aubert M., Aubert J., Gauthier M., Daniel S., Rev. Intern. Oceanogr. Med., 1, 10, 1966.
5. Barber R. T., Nature, **211**, 257, 1966.
6. Bernal J. D., Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D. C., 1961.
7. Bobalek E. G., Corrosion, **10**, 73, 1954.
8. Christie G. L., Corrosion, **14**, 337t, 1958.
9. Clapp W. F., Macro-Organisms in Sea Water and Their Effect on Corrosion, in Uhlig H. H., ed., Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, New York, 1948.
10. Cobb A. E., Science, **141**, 733, 1963.
11. Crease J., Internal Waves, in Albers U. N., ed., Plenum Press, New York, 1961.
12. Davis C. M., Jr., Litovitz T. A., J. Chem. Phys., **42**, 2563, 1965.
13. Defant A., Physical Oceanography, Pergamon Press, New York, **1**, Chap. 8, 1961.
14. DeLuccia J. J., Materials Protect., 5, 8, 49, 1966.
15. Dietrich G., General Oceanography, Interscience, New York, 1963.
16. Disteche A., J. Electrochem. Soc., **109**, 1084, 1962.
17. Donn W. L., Shaw D. M., J. Geophys. Res., **71**, 1087, 1966.
18. Dorsey E. N., Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Publ. Corp., New York, 1940.
19. Drost-Hansen W., The Water-Ice Interface as Seen from the Liquid State, Paper presented at the Am. Chem. Soc. Symposium on Interfacial Surface Properties of Ice, Pittsburgh, 1966, Inst. Marine Sci., Univ. of Miami, 1966.
20. Eck R. V., Lippincott E. R., Dayhoff M. O., Pratt Y. T., Science, **153**, 628, 1966.
21. Eigen M., DeMaeyer L., Z. Electrochem., **60**, 1037, 1956.
22. Eigen M., DeMaeyer L., Proc. Roy. Soc., London, **247A**, 505, 1958.
23. Eigen M., Tamm K., Z. Electrochem., **66**, 93, 107, 1962.
24. Elze J., Oelsner G., Metalloberflache, **12**, 129, 1958.
25. Finley H. F., Corrosion, **17**, 104t, 1961.
26. Fisher F. H., J. Phys. Chem., **66**, 1607, 1962.
27. Fisher F. H., J. Phys. Chem., **69**, 695, 1965a.
28. Fisher G. F. H., J. Acoust. Soc. Am., **28**, 805, 1965b.
29. Forgeson B. W., Waldron L. J., Peterson M. H., Brown B. F., Abyssal Corrosion and Its Mitigation, U.S.N. Res. Lab. NRL Memo Rept. 1383, 1962.
30. Fox S. W., ed., The Origins of Prebiological Systems, Academic Press, New York, 1964.
31. Frosch R. A., Science, **146**, 889, 1964.
32. Glueckauf E., Nature, **211**, 1227, 1966.
33. Gray K. O., Mat. Protection, 3, 7, 46, 1964.
34. Greenspan M., Tschiegg C. E., J. Acoust. Soc. Am., **28**, 501, 1956.
35. Hall L., Phys. Rev., **73**, 775, 1948.
36. Halstead B. M., Courville D. A., Poisonous and Venomous Marine Animals of the World, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1965.
37. Harrison J. D., J. Appl. Phys., **36**, 3811, 1965.
38. Hinton H. E., Blum M. S., New Sci., **28**, 270, 1965.
39. Hoar T. P., Corrosion, **19**, 331t, 1963.
40. Hoekstra P., Osterkamp T. E., Weekd W. F., J. Geophys. Res., **70**, 5035, 1965.
41. Horne R. A., Eden H. F., Sound Propagation and Presure-Induced Structural Changes in Sea-Water (Unclass.), in Unpublished Report, Office of Naval Research, Code 468, 1966.
42. Horne R. A., Myers B. R., Frysinger G. R., Inorg. Chem., **3**, 452, 1964.
43. Horton J. W., Fundamentals of Sonar, U. S. Naval Institute, Annapolis, Ind., 1959.
44. Juchniewicz R., Werkstoffe Korrosion, 9, 360, 1958.
45. Kingery W. D., Goodnow W. H., Kingery W. D., ed., Ice and Snow Properties, Technology Press, Cambridge, Mass., 1963.
46. Kinsler L. E., Frey A. R., Fundamentals of Acoustics, John Wiley & Sons, New York, 1950.
47. LaQue F. L., Behavior of Metals and Alloys in Sea-Water, in Uhlig H. H., ed., The Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, New York, 1948.
48. Lee O. S., J. Acoust. Soc. Am., **33**, 5, 1961.

49. Litovitz T. A., Carnevale E. M., J. Appl. Phys., **26**, 816, 1955.
50. Malmgren F., Sci. Results of the «Maud» Expedition, 1918—1925, **1**, № 5, 1927.
51. Matsuo S., Miyake Y., J. Geophys. Res., **71**, 5235, 1966.
52. Mero J. L., The Mineral Resources of the Sea, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1965.
53. Miller S. L., Science, **117**, 528, 1953.
54. Miller S. L., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2351. 1955.
55. Mussad A. H., Holmes B. G., Petrol. Engr., **29**, № 5, B73, 1957.
56. Nelson E. E., Corrosion, **13**, 122t, 1957.
57. Newton E., private communication, 1967.
58. Nigrelli R. F., Stempien M. F., Jr., Ruggieri G. D., Ligouri V. R., Cecil J. T., Fed. Proc., **26**, 1197, 1967.
59. Olesen P. E., Maretzki A., Almodovar L. A., Botan. Marina, **6**, 224, 1964.
60. Onsager L., Vortex, **23**, 138, 1962.
61. Oparin A. I., Origin of Life, Dover Pub., New York, 1953.
62. Oparin A., in Sears M., ed., Oceanography, Am. Assoc. Advan. Sci. Publ., № 67, Washington, D. C., 1961.
63. Owston P. G., Quart. Rev., **5**, 344, 1951.
64. Owston P. G., Advan. Phys., **7**, 171, 1958.
65. Parkins R. N., Met. Rev., **9**, 201, 1964.
66. Piip A. T., J. Acoust. Soc. Am., **36**, 1948, 1964.
67. Preiser H. S., Cook F. E., Corrosion, **13**, 125t, 1957.
68. Rhodin T. N., ed., Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience, New York, 1959.
69. Riggs O. L., Jr., Sudbury J. D., Hutchinson M., Corrosion, **16**, 260t, 1960.
70. Schrieber C. F., Corrosion, **14**, 126t, 1958.
71. Schwerdtfeger W. J., J. Res. Natl. Bur. Std. U. S., **60**, 153, 1958.
72. Shigley C. M., J. Metals, **3**, 25, 1951.
73. Shklovskii I. S., Sagan C., Intelligent Life in the Universe, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1966.
74. Smith A. E., Bellware F. T., Science, **152**, 362, 1966.
75. Speller F. H., Corrosion, Causes and Prevention, McGraw-Hill Book Co., New York, 1951.
76. Spiegler K. S., ed., Principles of Desalination, Academic Press, London, 1966.
77. Starkey R. L., Producers Monthly, **22**, 12, 1958.
78. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J., 1942.
79. Thorp W. H., J. Acoust. Soc. Am., **38**, 648, 1965.
80. Untersteiner N., J. Geophys. Res., **69**, 4755, 1964.
81. Uusitalo E., Corrosion, **17**, 67t, 1961.
82. Verma G. S., Rev. Mod. Phys., **31**, 1052, 1959.
83. Wald G., Sci. Am., **191**, 44, 1954.
84. Wangersky P. J., Am. Sci., **53**, 358, 1965.
85. Watkins J. W., Kincheloe G. W., Corrosion, **14**, 341t, 1958.
86. Weeks M. E., Discovery of the Elements, J. Chem. Educ., Easton, Pa., 5th ed., Chap. 24, 1945.
87. Weeks W. S., Lee O. S., Arctic, **15**, 93, 1962.
88. Whitmarsh D. C., Skudrzyk E., Urik R. J., J. Acoust. Soc. Am., **29**, 1124, 1957.
89. Wiese W., Ann. Hydrogen Marine Meteorol., **58**, 282, 1930.
90. Wilson W. D., J. Acoust. Soc. Am., **32**, 1357, 1960a.
91. Woods Hole Oceanographic Institute, Marine Fouling and Its Prevention, U.S. Naval Institute, Annapolis, Md., 1952.
92. Workman E. J., Reynolds S. E., Phys. Rev., **78**, 254, 1950.

Приложение

Таблица А.1

Некоторые условные обозначения, символы, определения, размерности и коэффициенты пересчета единиц, используемые в настоящей книге

Å — ангстрем $\equiv 10^{-10}$ м;
a_i — активность частиц типа i;
$\dot{a}$ — параметр теории Дебая — Хюккеля, расстояние наибольшего сближения ионов;
атм — атмосфера = 1,033227 кг/см² = 1,013250 бар = 14,6974 фунт/дюйм² = $1{,}013250 \cdot 10^5$ Па;
α — акустическое затухание;
α — коэффициент теплового расширения $\equiv (1/V)(\Delta V/\Delta T)$;
B, B^* — параметры уравнения Тэйта;
бар — единица давления (см. атм);
β — сжимаемость $\equiv (1/V)(\Delta V/\Delta P)$;
C — различные константы;
°C — температура в градусах Цельсия;
C_p — теплоемкость при постоянном давлении;
C_v — теплоемкость при постоянном объеме;
Cl — хлоридность морской воды;
c — концентрация электролита, M или m;
c — кюри $\equiv 6{,}56 \cdot 10^{-6}$ г Rn;
кал — калория = 4,1840 абс. джоуля;
γ_i — коэффициент активности частиц i;
γ — поверхностное натяжение;
D — коэффициент диффузии, см²/с;
d — бесконечно малое приращение;
Δ — конечное приращение;
δ — частная производная;
δ_i — вклад иона в понижение диэлектрической постоянной;
E — электродвижущая сила или электрический потенциал;
e^- — заряд электрона;
ε — диэлектрическая постоянная;
F — свободная энергия (Гиббса);
$\mathcal{F}$ — число Фарадея = 96,485 абс. кулонов/г-экв.;
f — частота;
г — грамм; 453,59 г = 1 фунт;
g — ускорение силы тяжести;
H — энтальпия, или теплосодержание;
h — высота;
h — геометрическая глубина;
η — вязкость;
I — ионная сила $= \frac{1}{2} \sum c_i z_i$ (в других изданиях часто обозначается через μ);
I — интенсивность света;
i — ионы типа i (подстрочный индекс);
J — механический эквивалент теплоты, 1 средняя кал = $4{,}1816 \cdot 10^{-7}$ эрг;
K — практическая константа равновесия (при использовании концентраций);
$K°$ — термодинамическая константа равновесия (при использовании активностей);
К — температура в градусах шкалы Кельвина;
k — постоянная Больцмана = $1{,}380257 \cdot 10^{-16}$ эрг/(град·молекула);
к — кило = 1000;
ккал — килокалория $\equiv$ 1000 кал;
кг — килограмм $\equiv$ 1000 г = 2,2046 фунта;
$\varkappa$ — удельная электропроводность, ом$^{-1}$ см$^{-1}$;
$\varkappa$ — коэффициент светопоглощения или рассеяния;
л — литр = 1000 см³ = 1000 мл;

Λ — эквивалентная электропроводность, см^2/(ом·экв);
Λ° — предельная эквивалентная электропроводность $\equiv \lim \Lambda$ в зависимости от $\sqrt{c}$;
λ_i — эквивалентная электропроводность ионов типа i;
λ — постоянная радиоактивного распада;
M — молярность $\equiv$ количество молей растворенного вещества в 1 л раствора $\equiv$ вес грамм-молекулы/л раствора;
m — моляльность $\equiv$ число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя $=$ $=$ вес грамм-молекулы/1000 г раствора для разбавленных растворов, где $m \approx M$;
м — метр, 1 фут $= 0{,}3048$ м, 1 м $= 100$ см;
моль — вес грамм-молекулы;
μ — коэффициент Джоуля — Томпсона;
μ — микрон $\equiv 10^{-6}$ м;
μ_i — химический потенциал частиц i;
N — число Авогадро $= 6{,}02380 \cdot 10^{23}$ молекула/моль;
N — мольная доля; в системе, состоящей из компонентов A и B, $N_A \equiv$ число молей A/общее число молей A и B; $N_A + N_B = 1$;
N — нормальность $\equiv 1$ г-экв растворенного вещества на 1 л раствора;
n — гидратационное число или число лигандов;
n — число химических форм;
n — показатель преломления;
° — подстрочный или надстрочный индекс, указывающий на чистый растворитель, бесконечно разбавленный раствор или стандартное состояние;
P — давление, обычно в кг/см^2 (также в атм и барах);
P — давление пара, обычно в атм или мм рт. ст.;
П — произведение
R — газовая постоянная $\equiv 8{,}31439$ Дж/(°С·моль) $\equiv 1{,}98719$ кал/(°С·моль)
r — расстояние, обычно межатомное, межмолекулярное или межионное;
ρ — плотность, г/см^3;
S — соленость морской воды;
S — энтропия;
$\sum$ — сумма;
T — температура, обычно в °С:
$t_{1/2}$ — период полураспада;
τ — время диэлектрической релаксации, с;
V — объем;
Φ — осмотическое давление;
x — расстояние;
ψ_i — электрический потенциал частиц i в растворе;
z_i — заряд ионов типа i.

Таблица А.2

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0	Электронная орбита
1 +1 −1 H 1.00797 1		*Атомный номер* → *Символ элемента* → *Атомный вес* →			**50** +2 +4 Sn 118.69 –18–18–4 ← *Электронная конфигурация*		← *Степени окисления* *Схема обозначений*								**2** 0 He 4.0026 2	K
3 +1 Li 6.939 2–1	**4** +2 Be 9.0122 2–2									**5** +3 B 10.811 2–3	**6** +2 +4 −4 C 12.01115 2–4	**7** +1 +2 +3 +4 +5 −1 −2 −3 N 14.0067 2–5	**8** −2 O 15,9994 2–6	**9** −1 F 18.9984 2–7	**10** 0 Ne 20.183 2–8	K–L
11 +1 Na 22.9898 2–8–1	**11** +2 Mg 24.312 2–8–2	*Переходные элементы*						*Переходные элементы*		**13** +3 Al 26.9815 2–8–3	**14** +2 +4 −4 Si 28.086 2–8–4	**15** +3 +5 −3 P 30.9738 2–8–5	**16** +4 +6 −2 S 32.064 2–8–6	**17** +1 +5 +7 −1 Cl 35.453 2–8–7	**18** 0 Ar 39.948 2–8–8	K–L–M
19 +1 K 39,102 –8–8–1	**20** +2 Ca 40.08 –8–8–2	**21** +3 Sc 44.956 –8–9–2	**22** +2 +3 +4 Ti 47.90 –8–10–2	**23** +2 +3 +4 +5 V 50.942 –8–11–2	**24** +2 +3 +6 Cr 51.996 –8–13–1	**25** +2 +3 +4 +7 Mn 54.9380 –8–13–2	**26** +2 +3 Fe 55.847 –8–14–2	**27** +2 +3 Co 58.9332 –8–15–2	**28** +2 +3 Ni 58.71 –8–16–2	**29** +1 +2 Cu 63.54 –8–18–1	**30** +2 Zn 65.37 –8–18–2	**31** +3 Ga 69.72 –8–18–3	**32** +2 +4 Ge 72.59 –8–18–4	**33** +3 +5 −3 As 74.9216 –8–18–5	**34** +4 +6 −2 Se 78.96 –8–18–6	**35** +1 +5 −1 Br 79.909 –8–18–7	**36** 0 Kr 83.80 –8–18–8	–L–M–N
37 +1 Rb 85.47 –18–8–1	**38** +2 Sr 87.62 –18–8–2	**39** +3 Y 88.905 –18–9–2	**40** +4 Zr 91.22 –18–10–2	**41** +3 +5 Nb 92.906 –18–12–1	**42** +6 Mo 95.94 –18–13–1	**43** +4 +6 +7 Tc (99) –18–13–2	**44** +3 Ru 101.07 –18–15–1	**45** +3 Rh 102.905 –18–16–1	**46** +2 +4 Pd 106.4 –18–18–0	**47** +1 Ag 107.870 –18–18–1	**48** +3 Cd 112.40 –18–18–2	**49** +3 In 114.82 –18–18–3	**50** +2 +4 Sn 118.69 –18–18–4	**51** +3 +5 −3 Sb 121.75 –18–18–5	**52** +4 +6 −2 Te 127.60 –18–18–6	**53** +1 +5 +7 −1 I 126.9044 –18–18–7	**54** 0 Xe 131.30 –18–18–8	–M–N–O
55 +1 Cs 132.905 –18–8–1	**56** +2 Ba 137.34 –18–8–2	**57*** +3 La 138.91 –18–9–2	**72** +4 Hf 178.49 –32–10–2	**73** +5 Ta 180.948 –32–11–2	**74** +6 W 183.85 –32–12–2	**75** +4 +6 +7 Re 186.2 –32–13–2	**76** +3 +4 Os 190.2 –32–14–2	**77** +3 +4 Ir 192.2 –32–15–2	**78** +2 +4 Pt 195.09 –32–16–2	**79** +1 +3 Au 196.967 –32–18–1	**80** +1 +2 Hg 200.59 –32–18–2	**81** +1 +3 Tl 204.37 –32–18–3	**82** +2 +4 Pb 207.19 –32–18–4	**83** +3 +5 Bi 208.980 –32–18–5	**84** +2 +4 Po (210) –32–18–6	**85** At (210) –32–18–7	**86** 0 Rn (222) –32–18–8	–N–O–P
87 +1 Fr (223) –18–8–1	**88** +2 Ra (227) –18–8–2	**89**** +3 Ac (227) –18–9–2																–O–P–Q

×*Лантаниды*	**58** +3 +4 Ce 140.12 –19–9–2	**59** +3 Pr 140.907 –20–9–2	**60** +3 Nd 144.24 –22–8–2	**61** +3 Pm (145) –23–8–2	**62** +2 +3 Sm 150.35 –24–8–2	**63** +2 +3 Eu 151.96 –25–8–2	**64** +3 Gd 157.25 –25–9–2	**65** +3 Tb 158.924 –26–9–2	**66** +3 Dy 162.50 –28–8–2	**67** +3 Ho 164.930 –29–8–2	**68** +3 Er 167.26 –30–8–2	**69** +3 Tm 168.934 –31–8–2	**70** +2 +3 Yb 173.04 –32–8–2	**71** +3 Lu 174.97 –32–9–2	–N–O–P
××*Актиниды*	**90** +4 Th 232.038 –19–9–2	**91** +5 +4 Pa (231) –20–9–2	**92** +3 +4 +5 +6 U 238.03 –21–9–2	**93** +3 +4 +5 +6 Np (237) –22–9–2	**94** +3 +4 +5 +6 Pu (242) –23–9–2	**95** +3 +4 +5 +6 Am (243) –24–9–2	**96** +3 Cm (245) –25–9–2	**97** +3 +4 Bk (249) –26–9–2	**98** +3 Cf (249) –28–8–2	**99** Es (254) –29–8–2	**100** Fm (252) –30–8–2	**101** Md (256) –31–8–2	**102** (254) –32–8–2	**103** Lw	–O–P–O

Заключенные в скобках числа обозначают массовые числа наиболее стабильных изотопов этих элементов

Таблица А.3

Некоторые свойства водяного пара

(N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Pub. Corp., New York, 1940)

Молекулярный вес	18,0154 г
Теплота образования	242,49 кДж/моль (при 100° С и 1 атм)
Вязкость	$96 \cdot 10^{-6}$ г/см·с (при 20° С и 1 атм)
Скорость звука	405 м/с (при 100° С и 1 атм)
Коэффициент диффузии	0,380 $см^2/с$ (в воздухе при 100° С и 1 атм)
Удельный объем	1729,6 $см^3/г$ (при 100° С и 1 атм)
Теплоемкость	2,078 Дж/(г·°С) (при 100° С и 1 атм)
Удельная теплопроводность	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$ Вт/(см·°С) (при 110° С и 1 атм)

Таблица А.4

Некоторые свойства жидкой воды [1]

(N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Structure, Reinhold Pub. Corp., New York, 1940)

Молекулярный вес	18,0154 г
Теплота образования	285,890 кДж/моль (при 25° С и 1 атм)
Константа диссоциации	$10^{-14}/M$ (при 25° С и 1 атм)
Теплота ионизации	55,71 кДж/моль (при 25° С и 1 атм)
Кажущийся дипольный момент	$5{,}59 \cdot 10^{-19}$ ед. СГСЭ/моль
Вязкость	8,949 мП (при 25° С и 1 атм)
Скорость звука	1496,3 м/с (при 25° С и 1 атм)
Плотность	0,9979751 г/$см^3$ (при 25° С и 1 атм)
Температура плавления	0° С (при 1 атм)
Температура кипения	100° С (при 1 атм)
Изотермическая сжимаемость	$45{,}6 \cdot 10^{-6}$/атм (при 25° С в интервале 1—10 атм)
Теплоемкость при постоянном объеме	4,17856 международных Дж/(г·°С) (при 25° С и 1 атм)
Удельная теплопроводность	0,00598 Вт/(см·°С) (при 20° С и 1 атм)
Температура максимальной плотности	3,98° С (при 1 атм)
Диэлектрическая постоянная	81,0 (при 1 атм, 17° С и 60 Мгц)
Удельная электропроводность	$< 10^{-8}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (при 25° С и 1 атм)

[1] См. также табл. А.10.

Таблица А.5

Некоторые свойства льда (лед$^{-1}$h)

(N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Pub. Corp., New York, 1940)

Молекулярный вес	18,0154 г
Теплота образования	292,72 кДж/моль (при 0° С и 1 атм)
Параметры решетки	$a = 4{,}535$ Å, $C = 7{,}14$ Å (гексагон.)
Модуль упругости Юнга	967 $кг/мм^2$ (при −10° С и 1 атм)
Плотность	0,9168 г/мл (при 0° С и 1 атм)
Коэффициент объемного расширения	$120 \cdot 10^{-6}$ $см^3/(г \cdot °С)$ (при 0°С и 1 атм)
Коэффициент линейного расширения	$52{,}7 \cdot 10^{-6}$/°С (при 0° С и 1 атм)
Изотермическая сжимаемость	$12 \cdot 10^{-6}$/бар (при 0° С и 300 бар)
Теплоемкость	2,06 Дж/(г·°С) (при 0° С и 1 атм)
Удельная теплопроводность	21 мВт/(см·°С)
Диэлектрическая постоянная	79 (при −1° С, 1 атм и 3000 Гц)

Таблица А.6

Гидратационные числа некоторых наиболее распространенных в морской воде ионов (при 1 атм)

(Цифры в скобках указывают на номер литературной ссылки в конце таблицы)

Cl^-	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Br^-	CO_3^{2-}	Sr^{2+}	F^-	HCO_3^-
23 [4]	4,8 [4]	3,8 [1]	12 [6]	4,3 [1]	4,1 [4]	1,7 [4]	15 [6]	5,0 [1]	4 [5]	2 [6]
4 [5]	5 [2]	10 [2]	1,4 [13]	8 [6]	4 [5]	4 [5]		3,7 [16]	2,2 [9]	
8—9 [8]	2 [2]	12 [2]	12 [18]	4,3 [16]	4 [7]	2 [6]		10 [11]	7 [17]	
1,4 [9]	4 [5]	6 [3]		10 [11]	1,1 [9]	5 [17]		20 [17]		
3 [6]	2,1 [9]	8 [6]		29 [17]	2 [6]					
20 [15]	3 [6]	5,1 [16]			6 [10]					
4—27 [13]	5 [11]	12 [11]			20 [15]					
0,9 [16]	10,8 [12]	36 [17]			1—5 [14]					
1 [11]	8—45 [13]				5—30 [13]					
3 [18]	2—8 [14]				6,2 [12]					
5 [17]	70 [15]				4,3 [8]					
	13 [17]				0,6 [16]					
	8 [18]				2 [11]					
					4 [18]					
					7 [17]					

	Метод
1. Swift, Sayre, J. Chem. Phys., **44**, 3567, 1966	ЯМР
2. Robinson, Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 1959	Гидродинамический
3. de Silveira, Marques, Mol. Phys., **9**, 271, 1965	Спектры комбинационного рассеяния
4. Allam, Lee, J. Chem. Soc., A5, 426, 1966	Сжимаемость
5. Swain, Evans, J. Am. Chem. Soc., **88**, 383, 1966	Теоретический расчет
6. Padova, Bull. Res. Council Israel **10A**, 63, 1961	Мембранный
7. Brady, Krause, J. Chem. Phys., **27**, 304, 1957	Рентгеновский
8. Brady, J. Chem. Phys., **28**, 464, 1958	Рентгеновский
9. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., **60**, 1637, 1964	Перенос воды в электрическом поле
10. van Panthaleon, van Eck, Mendel, Boog, Discussions Faraday Soc., **24**, 200, 1957	Рентгеновский
11. Haase, Z. Elektrochem., **62**, 279, 1958	Подвижность ионов
12. Mukerjee, Indian J. Phys., **24**, 137, 1950	Подвижность ионов
13. Baborovsky, Z. Physik. Chem., **129**, 129, 1927	Перенос воды в электрическом поле
14. Washburn, J. Am. Chem. Soc., **37**, 694, 1915	Перенос воды в электрическом поле
15. Nernst, Gott. Nachr, **1**, 1900	Перенос воды в электрическом поле
16. Glueckauf, Trans. Faraday Soc., **51**, 1235, 1955	Коэффициенты активностей
17. Rutgers, Hendrikx, Trans. Faraday Soc., **58**, 2184, 1962	Мембранный
18. van Ruyven, Chem. Weekblad, **53**, 688, 1957	Закон Рауля

Таблица А.7

Удельный объем

(W. Wilson, D. Bradley, Specific Volume, Thermal Expansion, and Isothermal Compressibility of Sea Water U.S.N. Ord. Lab. Rept. № NOL TR-66-103, 1966)

P, бар [1]	T, °C				
	0	10	20	30	40
	Удельный объем дистиллированной воды, $см^3/г$				
1	1,0000	1,0003	1,0017	1,0043	1,0078
100	0,9950	0,9956	0,9972	0,9999	1,0035
200	0,9902	0,9910	0,9928	0,9956	0,9992

P, бар 1	T, °C				
	0	10	20	30	40
300	1,9856	0,9866	0,9886	0,9914	0,9950
400	0,9810	0,9823	0,9844	0,9873	0,9910
500	0,9767	0,9781	0,9804	0,9833	0,9870
600	0,9724	0,9741	0,9764	0,9795	0,9832
700	0,9683	0,9702	0,9726	0,9757	0,9795
800	0,9643	0,9663	0,9689	0,9721	0,9758
900	0,9605	0,9626	0,9653	0,9685	0,9723
1000	0,9567	0,9590	0,9618	0,9650	0,9688
Удельный объем морской воды при $10‰$ S					
1	0,9921	0,9926	0,9942	0,9968	1,0004
100	0,9873	0,9881	0,9899	0,9926	0,9961
200	0,9826	0,9837	0,9856	0,9884	0,9920
300	0,9781	0,9794	0,9814	0,9843	0,9879
400	0,9737	0,9752	0,9774	0,9803	0,9840
500	0,9695	0,9711	0,9735	0,9764	0,9801
600	0,9654	0,9672	0,9696	0,9727	0,9764
700	0,9614	0,9634	0,9659	0,9691	0,9728
800	8,9575	0,9597	0,9623	0,9655	0,9692
900	0,9537	0,9561	0,9588	0,9620	0,9658
1000	0,9501	0,9526	0,9554	0,9587	0,9624
Удельный объем морской воды при $20‰$ S					
1	0,9842	0,9850	0,9868	0,9894	0,9930
100	0,9796	0,9806	0,9826	0,9853	0,9888
200	0,9751	0,9763	0,9784	0,9812	0,9848
300	0,9707	0,9722	0,9743	0,9772	0,9808
400	0,9664	0,9681	0,9704	0,9734	0,9770
500	0,9623	0,9642	0,9666	0,9696	0,9733
600	0,9583	0,9604	0,9629	0,9660	0,9697
700	0,9544	0,9566	0,9593	0,9624	0,9661
800	0,9507	0,9530	0,9558	0,9590	0,9627
900	0,9470	0,9495	0,9524	0,9556	0,9593
1000	0,9435	0,9461	0,9491	0,9524	0,9561
Удельный объем морской воды при $30‰$ S					
1	0,9764	0,9775	0,9794	0,9821	0,9856
100	0,9719	0,9732	0,9753	0,9781	0,9816
200	0,9676	0,9690	0,9712	0,9741	0,9776
300	0,9633	0,9650	0,9673	0,9702	0,9738
400	0,9592	0,9611	0,9635	0,9665	0,9701
500	0,9552	0,9572	0,9598	0,9629	0,9665
600	0,9513	0,9535	0,9562	0,9593	0,9630
700	0,9476	0,9500	0,9527	0,9559	0,9595
800	0,9439	0,9464	0,9493	0,9525	0,9562
900	0,9404	0,9430	0,9460	0,9492	0,9529
1000	0,9370	0,9397	0,9428	0,9461	0,9498

P, бар [1]	T, °C				
	0	10	20	30	40
Удельный объем морской воды при $35^0/_{00}$ S					
1	0,9726	0,9738	0,9757	0,9784	0,9819
100	0,9681	0,9695	0,9717	0,9745	0,9780
200	0,9638	0,9654	0,9677	0,9706	0,9741
300	0,9596	0,9614	0,9638	0,9668	0,9703
400	0,9556	0,9576	0,9601	0,9631	0,9667
500	0,9517	0,9538	0,9564	0,9595	0,9631
600	0,9479	0,9502	0,9529	0,9560	0,9596
700	0,9442	0,9466	0,9494	0,9526	0,9562
800	0,9406	0,9432	0,9461	0,9493	0,9529
900	0,9371	0,9398	0,9428	0,9461	0,9497
1000	0,9337	0,9366	0,9396	0,9429	0,9466
Удельный объем морской воды при $40^0/_{00}$ S					
1	0,9687	0,9700	0,9720	0,9748	0,9783
100	0,9644	0,9659	0,9680	0,9709	0,9744
200	0,9601	0,9618	0,9641	0,9670	0,9706
300	0,9560	0,9579	0,9603	0,9633	0,9668
400	0,9520	0,9541	0,9566	0,9597	0,9632
500	0,9481	0,9504	0,9530	0,9561	0,9597
600	0,9444	0,9468	0,9495	0,9527	0,9563
700	0,9408	0,9433	0,9461	0,9493	0,9530
800	0,9372	0,9399	0,9428	0,9461	0,9497
900	0,9338	0,9366	0,9396	0,9429	0,9465
1000	0,9305	0,9334	0,9365	0,9398	0,9434

[1] 1 бар = 10^6 дин/см^2. Пример: для давления 100 бар и температуры 10 °C тепловое расширение составляет $11{,}2 \cdot 10^{-5}$/°C.

Таблица А.8

Коэффициенты сжимаемости

(W. Wilson, D. Bradley, Specific Volume, Thermal Expansion, and Isothermal Compressibility of Sea Water, U.S.N. Ord. Lab. Rept. № NOLTR-66-103, 1966)

P, бар [1]	T, °C				
	0	10	20	30	40
Сжимаемость дистиллированной воды ($\times 10^6$ бар)					
1	50,7	47,9	46,1	44,9	44,4
100	49,2	46,6	44,9	43,8	43,3
200	47,9	45,4	43,8	42,7	42,3
300	46,5	44,2	42,6	41,7	41,3
400	45,3	43,1	41,6	40,7	40,3
500	44,1	42,0	40,6	39,7	39,4
600	42,9	40,9	39,6	38,8	38,5
700	41,8	39,9	38,7	37,9	37,6
800	40,7	39,0	37,8	37,0	36,8
900	39,7	38,0	36,9	36,2	35,9
1000	38,7	37,1	36,0	35,4	35,2

P, бар	T, °C				
	0	10	20	30	40
Сжимаемость морской воды при $10^0/_{00}$ S					
1	49,5	46,9	45,1	44,0	43,5
100	48,1	45,6	43,9	42,9	42,4
200	46,8	44,4	42,8	41,8	41,4
300	45,5	43,3	41,8	40,8	40,4
400	44,3	42,2	40,7	39,9	39,5
500	43,1	41,1	39,7	38,9	38,6
600	41,9	40,0	38,8	38,0	37,7
700	40,8	39,1	37,8	37,1	36,8
800	39,8	38,1	37,0	36,3	36,0
900	38,8	37,2	36,1	35,5	35,2
1000	37,8	36,3	35,3	34,7	34,4
Сжимаемость морской воды при $20^0/_{00}$ S					
1	48,4	45,8	44,1	43,1	42,6
100	47,0	44,6	43,0	42,0	41,6
200	45,7	43,4	41,9	41,0	40,6
300	44,4	42,3	40,9	40,0	39,6
400	43,2	41,2	39,8	39,0	38,7
500	42,1	40,2	38,9	38,1	37,8
600	41,0	39,2	37,9	37,2	36,9
700	39,9	38,2	37,0	36,4	36,1
800	38,9	37,3	36,2	35,5	35,3
900	37,9	36,4	35,3	34,7	34,5
1000	37,0	35,5	34,5	33,9	33,7
Сжимаемость морской воды при $30^0/_{00}$ S					
1	47,2	44,8	43,2	42,1	41,7
100	45,9	43,6	42,0	41,1	40,7
200	44,6	42,5	41,0	40,1	39,7
300	43,4	41,4	40,0	39,1	38,8
400	42,2	40,3	39,0	38,2	37,8
500	41,1	39,3	38,0	37,3	37,0
600	40,0	38,3	37,1	36,4	36,1
700	39,0	37,3	36,2	35,6	35,3
800	38,0	36,4	35,4	34,8	34,5
900	37,0	35,6	34,6	34,0	33,8
1000	36,1	34,7	33,8	33,2	33,0
Сжимаемость морской воды при $35^0/_{00}$ S					
1	46,7	44,3	42,7	41,7	41,2
100	45,4	43,1	41,6	40,6	40,2
200	44,1	42,0	40,5	39,6	39,3
300	42,9	40,9	39,5	38,7	38,3
400	41,7	39,8	38,5	37,8	37,4
500	40,6	38,8	37,6	36,9	36,6
600	39,5	37,8	36,7	36,0	35,7
700	38,5	36,9	35,8	35,2	34,9
800	37,5	36,0	35,0	34,4	34,1
900	36,6	35,1	34,2	33,6	33,4
1000	35,6	34,3	33,4	32,8	32,6

P, бар [1]	T, °C				
	0	10	20	30	40
Сжимаемость морской воды при $40^0/_{00}$ S					
1	46,1	43,8	42,2	41,2	40,8
100	44,8	42,6	41,1	40,2	39,8
200	43,6	41,5	40,1	39,2	38,8
300	42,4	40,4	39,1	38,3	37,9
400	41,2	39,4	38,1	37,3	37,0
500	40,1	38,4	37,2	36,5	36,2
600	39,1	37,4	36,3	35,6	35,3
700	38,0	36,5	35,4	34,8	34,5
800	37,1	35,6	34,6	34,0	33,8
900	36,1	34,7	33,8	33,2	33,0
1000	35,2	33,9	33,0	32,5	32,3

[1] 1 бар = 10^6 дин/см^2.

Таблица А.9

Тепловое расширение

(W. Wilson, D. Bradley, Specific Volume, Thermal Expansion and Isothermal Compressibility of Sea Water, U.S.N. Ord. Lab. Rept. № NOL TR-66-103, 1966)

P, бар [1]	T, °C				
	0	10	20	30	40
Коэффициент теплового расширения дистиллированной воды ($\times 10^5$ °C)					
1	−3,4	9,0	20,0	30,3	40,7
100	−0,2	11,2	21,4	31,1	41,0
200	2,8	13,3	22,8	31,9	41,2
300	5,6	15,2	24,0	32,6	41,4
400	8,3	17,1	25,2	33,2	41,5
500	10,8	18,9	26,4	33,8	41,7
600	13,2	20,6	27,5	34,4	41,8
700	15,5	22,1	28,5	35,0	41,9
800	17,7	23,6	29,5	35,5	42,0
900	19,7	25,0	30,4	36,0	42,1
1000	21,6	26,4	31,2	36,4	42,2
Коэффициент теплового расширения морской воды при $10^0/_{00}$ S					
1	−0,2	11,1	21,2	30,7	40,4
100	2,8	13,2	22,5	31,5	40,6
200	5,7	15,2	23,8	32,2	40,8
300	8,5	17,1	25,1	32,9	41,0
400	11,1	18,9	26,2	33,5	41,2
500	13,5	20,6	27,3	34,1	41,3
600	15,8	22,2	28,4	34,7	41,4
700	18,0	23,7	29,4	35,2	41,5
800	20,1	25,2	30,3	35,7	41,6
900	22,0	26,5	31,2	36,1	41,7
1000	23,9	27,8	32,0	36,6	41,7

P, бар[1]	T, °C				
	0	10	20	30	40
Коэффициент теплового расширения морской воды при $20‰$ S					
1	3,0	13,2	22,3	31,1	40,1
100	6,0	15,2	23,6	31,9	40,3
200	8,7	17,1	24,9	32,6	40,5
300	11,4	19,0	26,1	33,2	40,7
400	13,8	20,7	27,2	33,8	40,8
500	16,2	22,3	28,3	34,4	40,9
600	18,4	23,8	29,2	34,9	41,0
700	20,5	25,3	30,2	35,4	41,1
800	22,5	26,7	31,1	35,9	41,2
900	24,4	28,0	31,9	36,3	41,3
1000	26,1	29,2	32,7	36,7	41,3
Коэффициент теплового расширения морской воды при $30‰$ S					
1	6,2	15,3	23,5	31,5	39,8
100	9,0	17,2	24,8	32,2	40,0
200	11,7	19,1	26,0	32,9	40,2
300	14,2	20,8	27,1	33,5	40,3
400	16,6	22,5	28,2	34,1	40,4
500	18,8	24,0	29,2	34,6	40,5
600	21,0	25,5	30,1	35,1	40,6
700	23,0	26,9	31,0	35,6	40,7
800	24,9	28,2	31,9	36,0	40,8
900	26,6	29,4	32,7	36,4	40,9
1000	28,3	30,6	33,4	36,8	40,9
Коэффициент теплового расширения морской воды при $35‰$ S					
1	7,8	16,3	24,1	31,7	39,6
100	10,6	18,2	25,3	32,4	39,8
200	13,2	20,0	26,5	33,0	40,0
300	15,6	21,7	27,6	33,6	40,1
400	18,0	23,3	28,6	34,2	40,2
500	20,2	24,9	29,6	34,7	40,3
600	22,2	26,3	30,6	35,2	40,4
700	24,2	27,7	31,4	35,7	40,5
800	26,0	29,0	32,3	36,1	40,6
900	27,8	30,2	33,1	36,5	40,6
1000	29,4	31,3	33,8	36,9	40,7
Коэффициент теплового расширения морской воды при $40‰$ S					
1	9,4	17,3	24,7	31,9	39,5
100	12,1	19,2	25,9	32,6	39,6
200	14,7	21,0	27,0	33,2	39,8
300	17,1	22,6	28,1	33,8	39,9
400	19,4	24,2	29,1	34,3	40,1
500	21,5	25,7	30,1	34,8	40,2
600	23,5	27,1	31,0	35,3	40,2
700	25,4	28,5	31,9	35,8	40,3
800	27,2	29,7	32,7	36,2	40,4
900	29,0	30,9	33,4	36,6	40,4
1000	30,6	32,0	34,2	37,0	40,5

[1] 1 бар = 10^6 дин/см^2.

Таблица А.10

Некоторые физические свойства чистой воды[1]

(Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, 1963)

T, °C	Плотность, г/мл	Удельный объем, мл/г	Давление пара, мм рт. ст.	Диэлектрическая постоянная	Вязкость, сантипуазы
0	0,99987	1,00013	4,580	87,740	1,787
5	0,99999	1,00001	6,538	85,763	1,516
10	0,99973	1,00027	9,203	83,832	1,306
15	0,99913	1,00087	12,782	81,945	1,138
18	0,99862	1,00138	15,471	80,835	1,053
20	0,99823	1,00177	17,529	80,103	1,002
25	0,99707	1,00293	23,753	78,303	0,8903
30	0,99568	1,00434	31,824	76,546	0,7975
35	0,99406	1,00598	42,180	74,823	0,7194
38	0,99299	1,00706	49,702	73,817	0,6783
40	0,99224	1,00782	55,338	73,151	0,6531
45	0,99024	1,00985	71,90	71,511	0,5963
50	0,98807	1,01207	92,56	69,910	0,5467
55	0,98573	1,01448	118,11	68,344	0,5044
60	0,98324	1,01705	149,57	66,813	0,4666
65	0,98059	1,01979	187,65	65,319	0,4342
70	0,97781	1,02270	233,81	63,855	0,4049
75	0,97489	1,02576	289,22	62,425	0,3788
80	0,97183	1,02899	355,31	61,027	0,3554
85	0,96865	1,03237	433,64	59,657	0,3345
90	0,96534	1,03590	525,92	58,317	0,3156
95	0,96192	1,03959	634,04	57,005	0,2985
100	0,95838	1,04343	760,00	55,720	0,2829

[1] См. также таблицу А.4.

Таблица А.11

Удельная электропроводность морской воды[1]

(P. Weyl, Limnol. Oceanog., 9, 75, 1964; B. D. Thomas, T. G. Thompson, C. L. Utterback, J. Conseil Perm. Intern. Exploration Mer, 9, 28, 1934)

S, ‰	Температура, °C						
	30	25	20	15	10	5	0
10	(19,127)	17,345	15,628	13,967	12,361	10,816	9,341
20	(35,458)	32,188	29,027	25,967	23,010	20,166	17,456
30	(50,856)	46,213	41,713	37,351	33,137	29,090	25,238
31	(52,360)	47,584	42,954	38,467	34,131	29,968	26,005
32	(53,859)	48,951	44,192	39,579	35,122	30,843	26,771
33	(55,352)	50,314	45,426	40,688	36,110	31,716	27,535
34	(56,840)	51,671	46,656	41,794	37,096	32,588	28,298
35	(58,323)	53,025	47,882	42,896	38,080	33,457	29,060
36	(59,801)	54,374	(49,105)	(43,996)	(39,061)	(34,325)	(29,820)
37	(61,274)	55,719	(50,325)	(45,093)	(40,039)	(35,190)	(30,579)
38	(62,743)	57,061	(51,541)	(46,187)	(41,016)	(36,055)	(31,337)
39	(64,207)	58,398	(52,754)	(47,278)	(41,990)	(36,917)	(32,094)
40	(65,667)	(59,732)	(53,963)	(48,367)	(42,962)	(37,778)	(32,851)

[1] Электропроводность в $ом^{-1}\,см^{-1} \cdot 1000$.

Таблица А.12

Зависимость электропроводности морской воды от давления[1]

(A. Bradshaw, K. E. Schleicher, Deep-Sea Res., **12**, 151, 1965)

P, бар	T, °C	S, ‰			T, °C	S, ‰		
		31	35	39		31	35	39
100	0	1,599	1,556	1,512	15	1,032	1,008	0,985
200		3,089	3,006	2,922		1,996	1,951	1,906
300		4,475	4,354	4,233		2,895	2,830	2,764
400		5,759	5,603	5,448		3,731	3,646	3,562
500		6,944	6,757	6,569		4,506	4,403	4,301
600		8,034	7,817	7,599		5,221	5,102	4,984
700		9,031	8,787	8,543		5,879	5,745	5,612
800		9,939	9,670	9,401		6,481	6,334	6,187
900		10,761	10,469	10,178		7,031	6,871	6,711
1000		11,499	11,188	10,877		7,529	7,358	7,187
100	5	1,368	1,333	1,298	20	0,907	0,888	0,868
200		2,646	2,578	2,510		1,755	1,718	1,680
300		3,835	3,737	3,639		2,546	2,492	2,438
400		4,939	4,813	4,686		3,282	3,212	3,142
500		5,960	5,807	5,655		3,964	3,879	3,795
600		6,901	6,724	6,547		4,594	4,496	4,399
700		7,764	7,565	7,366		5,174	5,064	4,954
800		8,552	8,333	8,114		5,706	5,585	5,464
900		9,269	9,031	8,794		6,192	6,060	5,929
1000		9,915	9,661	9,408		6,633	6,492	6,351
100	10	1,183	1,154	1,125	25	0,799	0,783	0,767
200		2,287	2,232	2,177		1,154	1,516	1,485
300		3,317	3,237	3,157		2,245	2,200	2,156
400		4,273	4,170	4,067		2,895	2,837	2,780
500		5,159	5,034	4,910		3,498	3,429	3,359
600		5,976	5,832	5,688		4,056	3,976	3,896
700		6,728	6,565	6,402		4,571	4,481	4,390
800		7,415	7,236	7,057		5,045	4,945	4,845
900		8,041	7,847	7,652		5,478	5,369	5,261
1000		8,608	8,400	8,192		5,872	5,756	5,640

[1] Увеличение электропроводности выражено в процентах от ее значения при 1 атм.

Таблица А.13

Избранные данные по константам устойчивости комплексных соединений катионов с некоторыми неорганическими анионами, присутствующими в морской воде

(L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Spec. Publ. № 17, The Chemical Society, London, 1964)

Металл	T, °C	Среда	Логарифм константы равновесия
		Хлорид, Cl^-	
H^+	$0 \rightarrow 25$	0 (рассч.)[1] $\rightarrow$ конц.	K_1, -7
Li^+	25	Разл. конц.	Комплексы не обн.
Na^+	25	Разл. конц.	Комплексы не обн.
K^+	$0 \rightarrow 25$	Разл. конц.	Комплексы не обн.
Rb^+	18	0 (рассч.)	K_1, $-0{,}77$ (?)
Cs^+	25	Разл. конц.	K_1, $-0{,}45$ (?)

Металл	T, °C	Среда	Логарифм константы равновесия
Be^{2+}	20	Разл. конц. HCl	K_1, −0,66 (?)
Mg^{2+}	25	Разл. конц.	Слабое комплексообразование (?)
Ca^{2+}	25	Разл. конц.	Слабое комплексообразование (?)
Sr^{2+}	25	Разл. конц.	Слабое комплексообразование (?)
Ba^{2+}	18	0 (рассч.)	K_1, −0,13
Sc^{3+}	15	0,5($NaClO_4$)	K_1, 1,14; K_2, 1,11
	25	0,5($NaClO_4$)	K_1, 1,07; K_2, 1,04
	35	0,5($NaClO_4$)	K_1, 1,00; K_2, 0,91
Y^{3+}	15	0,5($NaClO_4$)	K_1, 0,38
	25	0,5($NaClO_4$)	K_1, 0,36
	35	0,5($NaClO_4$)	K_1, 0,32
	25	0 (рассч.)	K_1, 1,26
La^{3+}	19	1($NaClO_4$)	K_1, −0,11
	25	1($NaClO_4$)	K_1, −0,12
	40	1($NaClO_4$)	K_1, −0,05
Ce^{3+}	25	1($HClO_4$)	K_1, −0,1; K_2, −0,6
Eu^{3+}	25	1($HClO_4$)	K_1, −0,1; K_2, −0,6
			$Eu(OH)_2Cl$; $Eu(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Dy^{3+}	25		$Dy(OH)_2Cl$; $Dy(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Gd^{3+}	25		$Gd(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Tb^{3+}	25		$Tb(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Ho^{3+}	25		$Ho(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Er^{3+}	25		$Er(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Yb^{3+}	25		$Yb(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$
Lu^{3+}	20	0,1(KNO_3)	K_1, 1,45
Ti^{3+}	40	0,5($HClO_4$)	K_1, 0,34
Ti^{4+}		Разл. конц. HCl	$Ti(OH)_2Cl$; $TiOCl$; $TiCl_6^{2-}$
Zr^{4+}	20	6,54($HClO_4$?)	K_1, 0,92; K_2, 0,40; K_3, [0,19; K_4, −0,33
Hf^{4+}	25	2($HClO_4$)	K_1, 0,38; K_2, −0,31; K_3, −0,68; K_4, −0,7
Th^{4+}	25	4($NaClO_4$)	K_1, 0,11; K_2, −1,03; K_3, −0,51; K_4, −0,42
V^{3+}	25	Разл. конц. HCl	Слабое комплексообразование
VO^{2+}	20	1($NaClO_4$)	K_1, 0,04
VO_2^+	25	Конц. HCl	Образует анионные комплексы
Nb(V)	25	Конц. HCl	Образует анионные комплексы
Ta(V)	25	Разл. конц. HCl	Образует анионные комплексы
Pa(V)	25	Разл. конц. HCl	Образует анионные комплексы
Cr^{3+}	25	5($HClO_4$)	K_1, −0,65; K_2, −1,54
Cr(V)			$CrOCl_4^-$
Cr(VI)			CrO_3Cl^-
Mo(II)			$Mo_6Cl_8(OH)_6^{2-}$
Mo(IV)			$MoCl_6^{2-}$
Mo(V)	25	0 (рассч.)	K_1, 6,4 (?)
Mo(VI)	25	0 (рассч.)	K_1, −0,3; K_2, −0,5; K_3, −1,89
W^{3+}	0	Разб.	$W_2Cl_9^{3-}$
U^{3+}	25	Конц. HCl	Комплексы существуют
U^{4+}	25	2($NaClO_4$)	K_1, 0,26; K_2, −0,02
UO_2^{2+}	10	2($NaClO_4$)	K_1, −0,24
	25	2($NaClO_4$)	K_1, −0,06
	40	2($NaClO)_4$	K_1, 0,06
Np^{4+}	25	1($HClO_4$)	K_1, −0,3
NpO_2^{2+}	5	3($HClO_4$)	K_1, 0,06; K_2, −0,74
Pu^{3+}	25	0,1($HClO_4$)	K_1, 0,57
Pu^{4+}	25	1($HClO_4$)	K_1, −0,24
PuO_2^+			K_1, −0,17
PuO_2^{2+}	2	2($HClO_4$)	K_1, −0,41
	10	2($HClO_4$)	K_1, −0,34
	20	2($HClO_4$)	K_1, −0,25
Am^{3+}	22	1($HClO_4$)	K_1, −0,05
AmO_2^+			Комплексы существуют
Cm^{3+}		0 (рассч.)	K_1, 1,17
Mn^{2+}	20	0,7($HClO_4$)	K_1, 0,59
Mn^{3+}	25	2($HClO_4$)	K_1, 0,95

Металл	T, °С	Среда	Логарифм константы равновесия
Tc(VII)		Разл. конц. HCl	Комплексы существуют
Re^{2+}			$ReCl_4^{2-}$
Re^{3+}		Разл. конц. HCl	$ReCl_4^-$; $Re_2Cl_9^{3-}$
Re(IV)			$ReCl_6^{2-}$; $Re_2OCl_{10}^{4-}$
Re(V)			$ReCl_5(OH)_2^{2-}$; $ReCl_5O^{2-}$
Fe^{2+}	20	$2(HClO_4)$	K_1, 0,36; K_2, 0,04
Fe^{3+}	27	$1(NaClO_4)$	K_1, 0,62; K_2, 0,11; K_3, −0,40
	25	$1(HClO_4)$	K_1, 0,47
	35	$1(HClO_4)$	K_1, 0,56
	45	$1(HClO_4)$	K_1, 0,66
Co^{2+}	20	$0{,}7(HClO_4)$	K_1, 0,69
Ni^{2+}	12		K_1, −0,29 (?)
	25		K_1, −0,24 (?)
	40		K_1, −0,21 (?)
Ru^{3+}	25	0,1(HCl)	K_2, 1,4; K_3, 0,4
Ru^{4+}			$RuCl_6^{2-}$; $Ru(OH)_2Cl_6^{4-}$ (?)
Rh^{3+}	25	$1(HClO_4)$	K_1, 2,45; K_2, 2,09; K_3, 1,38; K_4, 1,16
Rh^{4+}		Разл. конц. HCl	Образует анионные комплексы
Pd^{2+}	30	0 (рассч.)	K_1, 6,0; K_2, 4,9; K_3, 2,4; K_4, 2,6
Os^{3+}		Разл. конц. HCl	Образует анионные комплексы
Ir^{3+}	25	Разл. конц. HCl	Образует анионные комплексы
Ir^{4+}	25	Разл. конц. HCl	Образует анионные комплексы
Pt^{2+}	25	$0{,}3(Na_2SO_4)$	K_3, 3,33; K_4, 1,82
	25	1(NaCl)	K_1, 10,5; K_2, 10,0; K_3, 9,5; K_4, 8,7
Pt(IV)	20	Разб.	$PtCl_6^{2-}$
Cu^+	20	0 (рассч.)	K_3, 0,2
Cu^{2+}	12		K_1, 0,59
	25		K_1, 0,74
	40		K_1, 0,84
	20	$0{,}7(HClO_4)$	K_1, 0,98; K_2, −0,29; K_3, 0,14; K_4, −0,55
Ag^+	25	$5(NaClO_4)$	K_1, 3,08; K_2, 2,32; K_3, 0,75; K_4, −0,85
	25	0 (рассч.)	K_1, 3,04; K_2, 2,00; K_3, 0,00; K_4, 0,26
Au^+			$AuCl_2^-$
Au^{3+}	0 → 25	Разл. конц. HCl	$AuCl_4^-$
Zn^{2+}	20	$0{,}7(HClO_4)$	K_1, 0,72; K_2, −0,23; K_3, −0,68; K_4, 0,37
Cd^{2+}	25	Разл. конц. NaCl	K_1, 1,76; K_2, 1,06; K_3, −0,33; K_4, −0,66
Hg_2^{2+}	25		Слабое комплексообразование
Hg^{2+}	25	$0{,}5(NaClO_4)$	K_1, 6,74; K_2, 6,48; K_3, 0,85; K_4, 1,00
Al^{3+}	25	Конц. HCl	Комплексы не обн.
Ga^{3+}	25	0 (рассч.)	K_1, −0,6; K_2, −1,7; K_3, −2,2
In^{3+}	20	$0{,}7\ (HClO_4)$	K_1, 2,36; K_2, 1,27; K_3, 0,32
Tl^+	0	0 (рассч.)	K_1, 0,78
	25	0 (рассч.)	K_1, 0,68
	40	0 (рассч.)	K_1, 0,64
	25	0 (рассч.)	K_1, 0,60; K_2, −0,43
Tl^{2+}	25		$TlCl^+$
Tl^{3+}	20	$0{,}4\ (NaClO_4)$	K_1, 7,50; K_2, 4,50; K_3, 2,75; K_4, 2,25
Ge(IV)			$GeCl_6^{2-}$ (?)
Sn^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 1,51; K_2, 0,73; K_3, −0,21; K_4, −0,55
$SnOH^+$	0	$3(NaClO_4)$	K_1, 0,90
	25	$3(NaClO_4)$	K_1, 1,04
	35	$3(NaClO_4)$	K_1, 0,85
Sn(IV)			$SnCl_5^-$; $SnCl_6^{2-}$
Pb^{2+}	25	$2(LiNO_3)$	K_1, 1,46; K_2, −0,26; K_3, −0,31
Pb^{4+}		Разл. конц. HCl	$PbCl_5^-$; $PbCl_6^{2-}$
As(III)			$As(OH)_2Cl$
Sb(III)		Разл. конц. HCl	$SbCl_4^-$

Металл	T, °С	Среда	Логарифм константы равновесия
Sb(V)		Разл. конц. HCl	$SbCl_6^-$; $SbOHCl_5^-$; $SbCl_4^+$
Bi^{3+}	25	$1H^+$; $2(NaClO_4)$	K_1, 2,08; K_2, 2,14; K_3, 1,49; K_4, 1,47
Se(IV)			$Se(OH)_2Cl_2$
Te(IV)		Конц. HCl	Образует анионные комплексы
Po^{2+}	22		$PoCl_3^-$; $PoCl_4^{2-}$
Po^{4+}			$PoCl_6^{2-}$; $Po(OH)_2Cl_2^{2-}$
		Сульфат, SO_4^{2-}	
H^+	0	$\rightarrow 0$	K_1, 1,83
	10	$\rightarrow 0$	K_1, 1,86
	20	$\rightarrow 0$	K_1, 1,90
D^+	18	D_2O	K_1, 2,00
Li^+	18	0 (рассч.)	K_1, 0,64 (?)
Na^+	18	0 (рассч.)	K_1, 0,70 (?)
K^+	18	0 (рассч.)	K_1, 0,82 (?)
NH_4^+	18	0 (рассч.)	K_1, 1,11
Be^{2+}	18	0,5 $(NaClO_4)$	K_1, 0,72
Mg^{2+}	0	0 (рассч.)	K_1, 1,96
	20	0 (рассч.)	K_1, 2,20
	30	0 (рассч.)	K_1, 2,35
Ca^{2+}	18	$\rightarrow 0$	K_1, 2,28
Sr^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{\text{пр.}}$ $-6,6$
Ba^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{\text{пр.}}$ -10
Ra^{2+}	25	Разб.	$K_{\text{пр.}}$ -14
Y^{3+}	25	$\rightarrow 0$	K_1, 3,47
La^{3+}	25	0 (рассч.)	K_1, 3,66
Ce^{3+}	25	0 (рассч.)	K_1, 3,37 (?)
Ce^{4+}	25	$2(HClO_4)$	K_1, 3,3 (?)
Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}	25	$\rightarrow 0$	K_1, 3,5
TiO^{2+}	18		K_1, 2,40
Zr^{4+}	25	$2(HClO_4)$	K_1, 3,79; K_2, 2,85
Hf^{4+}	25	$2(HClO_4)$	K_1, 3,11; K_2, 2,47
Th^{4+}	25	$2(HClO_4)$	K_1, 3,32; K_2, 2,38
VO^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 2,48
Nb(V), Pa(V)			Комплексы существуют
Cr^{3+}	25	$1(NaClO_4)$	K_1, 1,34
Cr(VI)		H_2SO_4	Комплексы существуют
Mo(VI)		H_2SO_4	Образует анионные комплексы
U^{4+}		$2(HClO_4)$	K_1, 1,70 (?)
UO^{2+}	25		K_1, $-0,9$ (?)
UO_2^{2+}	20	$1(NaClO_4)$	K_1, 1,70; K_2, 0,84; K_3, 0,86
Np^{4+}	25	$2(NaClO_4)$	K_1, 2,4
NpO_2^+			Комплексы не обн.
NpO_2^{2+}	25	$1(HClO_4)$	K_1, 1,11
Pu^{3+}	25	$2(NaClO_4)$	K_1, 1,0 (?); K_2, 0,62 (?)
Pu^{4+}	25	$1(HClO_4)$	K_1, 1,11
Am^{3+}			Образует анионные комплексы
AmO_2^{2+}			Комплексы существуют
Cm^{3+}	$20 \rightarrow 25$	0 (рассч.)	K_1, 3,66; K_2, 0,81
Mn^{2+}	0	0 (рассч.)	K_1, 2,01
	10	0 (рассч.)	K_1, 2,11
	20	0 (рассч.)	K_1, 2,20
Fe^{2+}	25	0	K_1, 2,3 (?)
Fe^{3+}	1	$0,5(NaClO_4)$	K_1, 1,98
	15	$0,5(NaClO_4)$	K_1, 2,17
	25	$0,5(NaClO_4)$	K_1, 2,31

Металл	T, °С	Среда	Логарифм константы равновесия
Co^{2+}	0	0 (рассч.)	K_1, 2,24
	15	0 (рассч.)	K_1, 2,30
	25	0 (рассч.)	K_1, 2,36
Co^{3+}	15	2,7($NaClO_4$)	K_1, 1,34
Ni^{2+}	0	0 (рассч.)	K_1, 2,08
	10	0 (рассч.)	K_1, 2,18
	25	0 (рассч.)	K_1, 2,32
Rh^{3+}			Комплексы существуют
Ir^{4+}			Образует анионные комплексы
Cu^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 2,33
Ag^{+}	25	3($NaClO_4$)	K_1, 0,23; K_2, 0,05 (?)
Au^{3+}	22	H_2SO_4	Комплексы существуют
Zn^{2+}	0	0 (рассч.)	K_1, 2,08
	15	0 (рассч.)	K_1, 2,27
	25	0 (рассч.)	K_1, 2,38
Cd^{2+}	35	0 (рассч.)	K_1, 2,17; K_2, 1,37
Hg_2^{2+}	25	0,5($NaClO_4$)	K_1, 1,30; K_2, 1,10
Hg^{2+}	25	0,5($NaClO_4$)	K_1, 1,34; K_2, 1,1
Al^{3+}	25	0,6($NaClO_4$)	K_1, 1,30; K_2, 1,0
Ga^{3+}	30	0(рассч.)	K_1, 2,99
In^{3+}	20	1($NaClO_4$)	K_1, 1,85; K_2, 0,75; K_3, 0,40
Tl^{+}	0	0 (рассч.)	K_1, 1,38
	25	0 (рассч.)	K_1, 1,37
	40	0 (рассч.)	K_1, 1,36
Tl^{3+}	25	4($LiClO_4$)	K_1, 0,3
Sn^{2+}			Комплексы существуют
Sn^{4+}	25	0 (рассч.)	K_2, 2,3
Pb^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −7,8

Карбонат, CO_3^{2-}

H^{+}	25	0 (рассч.)	K_1, 10,4; K_2, 6,5
D^{+}	25	0 (рассч.)	K_1, 10,7
Li^{+}	20	Разл. конц. LiCl	$K_{пр}$, −1,7
Na^{+}	25	0 (рассч.)	K_1, 1,27
Mg^{2+}	4	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −3,51
	12	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −3,73
	22	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −4,01
Ca^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −8,0
	25	Морская вода	$K_{пр}$, −6,2
Sr^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −9,0
Ba^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −8,3
Sc^{3+}	0 → 50		Комплексы существуют
Y^{3+}	25		Образует анионные комплексы
Ce^{3+}			Комплексы существуют
Ce^{4+}			Комплексы существуют
Nd^{3+}, Eu^{3+}			Комплексы существуют
Zr^{4+}			Образует анионные комплексы
Th^{4+}			Комплексы существуют
VO^{2+}			Образует анионные комплексы
Mo^{4+}			Комплексы существуют
U^{4+}			$U(CO_3)_4^{4-}$; $U(CO_3)_5^{6-}$
UO_2^{2+}		0,5(Na_2CO_3)	K_3, 7,0
Pu^{3+}			Комплексы существуют
Pu^{4+}	20	10(KCl)	K_1, 46,96
PuO_2^{2+}	20	0 (рассч.)	K_1, 12 (?)
Am^{3+}			Образует анионные комплексы
AmO_2^{2+}	0		Комплексы существуют
Cm^{3+}			Комплексы существуют
Mn^{2+}	25	Разб.	$K_{пр}$, −9,4
Fe^{2+}	25	0	$K_{пр}$, −10,68
Fe^{3+}			$Fe_4O_3(CO_3)_6^{6-}$

Металл	T, °С	Среда	Логарифм константы равновесия
Co^{2+}	25	0	$K_{пр}$, −12,84
Co^{3+}			$Co(CO_3)_3^{3-}$
Ni^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −6,87
Cu^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 6,77
Ag^{+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −11,09
Zn^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −10,78
Cd^{2+}	25	0	$K_{пр}$, −13,7
Hg_2^{2+}	25	0	$K_{пр}$, −16,05
Ga^{3+}			Образует анионные комплексы
In^{3+}			Образует анионные комплексы
Pb^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −13,24
	30	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −23,10
Силикат, $SiO_2(OH)_2^{2-}$ или SiO_3^{2-}			
H^{+}	25	0,5(NaCl)	K_1, 12,71
Ca^{2+}	30	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −7,60
Cr^{3+}			Образует анионные комплексы
Фосфат, PO_4^{3-}			
H^{+}	25	→0	K_1, 12,33; K_{12}, 7,21; K_{13}, 2,16
D^{+}	20	0 (рассч.)	K_{12}, 7,67; K_{13}, 2,19
Li^{+}	0	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 0,32
	25	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 0,72
Na^{+}	0	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 0,08
	25	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 0,60
K^{+}	0	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 0,08
	25	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 0,49
Be^{2+}	20	Разб.	Комплексы существуют
Mg^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 2,5 (?)
Ca^{2+}	37	0,15(NaCl)	K_1, 1,86
Sr^{2+}	20	0,15(NaCl)	K_1, 4,18
Ba^{2+}	20		$K_{пр}$, −22,47
Sc^{3+}	25		Образует анионные комплексы
La^{3+}	25	0,5($NaClO_4$)	$K_{пр}$, −22,43
Ce^{3+}	25	0 (рассч.)	K_1, 18,53
Ce^{4+}	20	Разб.	Комплексы существуют
Ti^{3+}	20		Комплексы существуют
Zr^{4+}	25		Образует анионные комплексы
Th^{4+}	25		Образует анионные комплексы
VO^{2+}	25	→0	$K_{пр}$, −24,1
Nb(V)	25		Образует анионные комплексы
Cr^{3+}	20		$K_{пр}$, −22,62
Cr(VI)	25	0,25($NaClO_4$)	Комплексы существуют
Mo(IV)	25	1($HClO_4$)	Комплексы существуют
Mo(VI)	25		Образует анионные комплексы
U^{4+}	25		Комплексы существуют
UO_2^{2+}	25		Образует анионные комплексы
Np^{4+}	25		Образует анионные комплексы
NpO_2^{+}			Комплексы существуют
Pu^{4+}			Комплексы существуют
Mn^{2+}	25	0,2(Pr_4NCl)	K_1, 2,58 (?)
Fe^{3+}			Комплексы существуют
Co^{2+}			Комплексы не обн. (?)
Ni^{2+}	20	Разб.	$K_{пр}$, −30,3 (?)
Ir^{4+}			Образует анионные комплексы
Cu^{2+}	20	Разб.	$K_{пр}$, −36,9 (?)
Ag^{+}	20		$K_{пр}$, −19,89
Zn^{2+}	20		$K_{пр}$, −32,04

Металл	T, °С	Среда	Логарифм константы равновесия
Cd^{2+}	20	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −32,6 (?)
Hg_2^{2+}	25		Комплексы существуют
Al^{3+}	25	2($HClO_4$)	$K_{пр}$, −10,41
In^{3+}			Образует анионные комплексы
Pb^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −42,10
Bi^{3+}	20		$K_{пр}$, −22,89

Нитрит, NO_2^-

H^+	25		K_1, 3,35
Co^{3+}			Комплексы существуют
Ni^{2+}			Комплексы не обн.
Rh^{3+}			Комплексы существуют
Pd^{2+}			Комплексы существуют
Ir^{3+}			Комплексы существуют
Pt(IV)			Комплексы существуют
Cu^{2+}	20	1($NaClO_4$)	K_1, 1,23; K_2, 0,25
Ag^+	25		$K_{пр}$, −3,8
Zn^{2+}	25	2,5 ($NaClO_4$)	Комплексы не обн.
Cd^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1, 1,80; K_2, 1,21; K_3, 0,80
Hg^{2+}	25		Комплексы существуют
Tl^+	25	0 (рассч.)	K_1, 0,85
Pb^{2+}	30	2($NaClO_4$)	K_1, 2,85

Нитрат, NO_3^-

H^+	0	0 (рассч.)	K_1, −1,65
	25	0 (рассч.)	K_1, −1,37
	50	0 (рассч.)	K_1, −1,24
Li^+	30	0 (рассч.)	K_1, −1,45
Na^+	18	0 (рассч.)	K_1, −0,59
K^+	25	→ 0	K_1, −0,24
Cs^+	25	0 (рассч.)	K_1, 0,04
Be^{2+}	18	0,5($NaClO_4$)	K_1, −0,60
Mg^{2+}	18	0 (рассч.)	Комплексы не обн.
Ca^{2+}	18	0 (рассч.)	K_1, 0,28 (?)
Sr^{2+}	18	0 (рассч.)	K_1, 0,82
Ba^{2+}	18	0 (рассч.)	K_1, 0,92
Sc^{3+}, Dy^{3+}			Образуют анионные комплексы
La^{3+}	20	1($NaClO_4$)	K_1, −0,32
	25	1($NaClO_4$)	K_1, −0,26
	40	1($NaClO_4$)	K_1, −0,23
Ce^{3+}	25	2($HClO_4$)	K_1, 1,04; K_2, 0,47
Ce^{4+}			Комплексы существуют
Pr^{3+}		Конц. HNO_3	Образует анионные комплексы
Nd^{3+}	25	0,35($NaClO_4$)	K_1, 0,18
Yb^{3+}			K_1, 0,45; K_2, 0,40
Zr^{4+}	20	4($HClO_4$)	K_1, 0,34; K_2, −0,23; K_3, −0,37; K_4, −0,56
ZrO^{2+}	25		Комплексы существуют
Hf^{4+}	25	2($HClO_4$)	K_1, 0,34; K_2, −0,34; K_3, −0,72; K_4, −0,80 (?)
Th^{4+}	25	6($NaClO_4$)	K_1, 0,45; K_2, −0,30
Nb(V)			Комплексы существуют
Pa(V)	20		Комплексы существуют
U^{4+}			K_1, 0,20
UO_2^{2+}	10	2($NaClO_4$)	K_1, −0,52
	25	2($NaClO_4$)	K_1, −0,62
	40	2($NaClO_4$)	K_1, −0,77
Np^{4+}	25	1($HClO_4$)	K_1, 0,38

Металл	T, °C	Среда	Логарифм константы равновесия
Pu^{3+}	25		K_1, 0,67; K_2, −0,02; K_3, −0,48
PuO_2^{2+}			Комплексы существуют
Am^{3+}	22	1($HClO_4$)	K_1, 0,26 (?)
Cm^{3+}	20		K_1, 0,57
Fe^{3+}	20	0,6($NaClO_4$)	K_1, −0,22 (?)
Co^{2+}	20		Образует ионные пары
Ru(IV)		Конц. HNO_3	Комплексы существуют
Pd^{2+}			$Pd(NO_3)_4^{2-}$
Pt(IV)			$Pt(NO_3)_4(OH)_2^{2-}$
Cu^{2+}			Комплексы не обн. (?)
Ag^+	18	0 (рассч.)	K_1, −0,27
Ag^{2+}	25		Комплексы существуют
Zn^{2+}			Комплексы не обн. (?)
Cd^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1, −0,13 (?)
	35	3($NaClO_4$)	K_1, −0,21 (?)
	45	3($NaClO_4$)	K_1, −0,21 (?)
Hg_2^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1, 0,02; K_2, −0,32
Hg^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1, 0,11; K_2, −0,01
Tl^+	0	0 (рассч.)	K_1, 0,38
	25	0 (рассч.)	K_1, 0,33
	40	0 (рассч.)	K_1, 0,31
Tl^{3+}	10		K_1, 0,41
	18		K_1, 0,18
Pb^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 1,08 (?)

Борат, $B(OH)_4^-$

H^+	5	3(NaCl)	K_1, 9,005
	15	3(NaCl)	K_1, 8,908
	25	3(NaCl)	K_1, 8,820
Na^+	20		Комплексы существуют
Fe^{3+}			K_1, 8,58
Cd^{2+}	22	0 (рассч.)	K_1, −8,64
Al^{3+}			K_1, 7,62 (?)
Pb^{2+}	22	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −10,78

Сульфид, S^{2-}

H^+	20	0 (рассч.)	K_1, 12,94
	30	0 (рассч.)	K_1, 12,76
	40	0 (рассч.)	K_1, 12,61
La^{3+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −12,70
Ce^{3+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −10,22
V(V)			Комплексы существуют
Mo(VI)			Комплексы существуют
W(VI)			Комплексы существуют
Mn^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −14,96
Re(VII)			Комплексы существуют
Fe^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −17,3
Co^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −22,51
Ni^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −20,7
Cu^+	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −49,44
Cu^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −35,10
Ag^+	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −51,21
Au(I)			Комплексы существуют
Zn^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −24,10
Cd^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −28
Hg_2^{2+}	18		$K_{пр}$, −47
Hg^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −51,05
In^{3+}	25	0	$K_{пр}$, −73,24

Металл	T, °С	Среда	Логарифм константы равновесия
Tl^{+}	18		$K_{пр}$, −22,16
Sn^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −26
Sn^{4+}			Комплексы существуют
Pb^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −29
As(III)			Комплексы существуют
Sb(III)	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −92,77
Sb(V)			SbS_4^{3-}
Bi^{3+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −96
Po^{2+}	25	Разл. HCl	$K_{пр}$, −28

Гидроксил, OH^{-}

H^{+}	0	→0	K_1, 14,939
	10	→0	K_1, 14,533
	20	→0	K_1, 14,167
D^{+}	15	→0	K_1, 15,08
	25	→0	K_1, 14,71
	35	→0	K_1, 14,37
Li^{+}	5	→0	K_1, 0,26 (?)
	15	→0	K_1, 0,20 (?)
	25	→0	K_1, 0,17 (?)
Na^{+}	5	→0	K_1, 0,81
	15	→0	K_1, 0,81
	25	→0	K_1, 0,77
K^{+}	0 → 60	→0	Комплексы не обн.
Rb^{+}	25		Комплексы не обн.
Cs^{+}	0 → 60		Комплексы не обн.
Be^{2+}		0 (рассч.)	$K_{пр}$, −17,7
Mg^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 2,58; $K_{пр}$, −10,6
Ca^{2+}	0	0 (рассч.)	K_1, 1,37
	25	0 (рассч.)	K_1, 1,40
	40	0 (рассч.)	K_1, 1,48
Sr^{2+}	5	0 (рассч.)	K_1, 0,78
	15	0 (рассч.)	K_1, 0,80
	25	0 (рассч.)	K_1, 0,82
Ba^{2+}	5	→0	K_1, 0,62
	15	→0	K_1, 0,60
	25	→0	K_1, 0,64
Sc^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −27
Y^{3+}	25	Разл. ClO_4^{-}	$K_{пр}$, −22,8
La^{3+}	25		$K_{пр}$, −19,0
Ce^{3+}	25		$K_{пр}$, −23
Pr^{3+}	18		K_1, −23,2
Nd^{3+}	25		K_1, −21,5
Pm^{3+}			$K_{пр}$, −34
Sm^{3+}	25		$K_{пр}$, −22,1
Eu^{3+}	25		$K_{пр}$, −23,1
Gd^{3+}	25		$K_{пр}$, −22,7
Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}	25		$K_{пр}$, от −23 до −26
Ti^{3+}	15	0	K_1, 12,94
	25	0	K_1, 12,71
	35	0	K_1, 12,76
Ti(IV)			$TiOH^{3+}$
Zr^{4+}			$ZrOH^{3+}$; $K_{пр}$, −52
Hf^{4+}	20	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −53,4
Th^{4+}	22	→0	$K_{пр}$, −44,7
V^{2+}	25	0	$K_{пр}$, −15,4
V^{3+}	25	0	$K_{пр}$, −34,4
VO^{2+}	25	0	$K_{пр}$, −23,5

Металл	T, °C	Среда	Логарифм константы равновесия
Pa(V)			Комплексы существуют
Cr^{2+}	18		$K_{пр}$, −19,7
Cr^{3+}	22	→0	$K_{пр}$, −30,2
U^{4+}			$K_{пр}$, −51,96
UO_2^{2+}	20	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −17,22
Np^{4+}	25	2($NaClO_4$)	Комплексы существуют
NpO_2^+	25		Комплексы существуют
NpO_2^{2+}	25		$K_{пр}$, −21,6 (?)
Pu^{3+}			$K_{пр}$, −19,7
Pu^{4+}	25		$K_{пр}$, −55,15
PuO_2^+			Комплексы существуют
PuO_2^{2+}			$K_{пр}$, −22,7
Mn^{2+}	25	Разб.	$K_{пр}$, −12,9
Re^{4+}			$Re(OH)_3^+$
Fe^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −14,8
Fe^{3+}	18	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −37,5
Co^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −15,2
Co^{3+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −43
Ni^{2+}	25	Разб.	$K_{пр}$, −14,5
Ru^{3+}		Разб.	$K_{пр}$, −36
Ru^{4+}			$K_{пр}$, −43,7
Rh^{3+}			Комплексы существуют
Pd^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −31
Ir^{4+}			Комплексы существуют
Pt^{2+}	25		$K_{пр}$, −35
Cu^+	25	0	$K_{пр}$, −14,7
Cu^{2+}	25	→0	$K_{пр}$, −19,7
Ag^+	18	Разб.	$K_{пр}$, −7,89
	20	Разб.	$K_{пр}$, −7,84
	25	Разб.	$K_{пр}$, −7,71
Au^{3+}	22	0,5(HNO_3)	$K_{пр}$, −45,26
Zn^{2+}	25		K_1, 4,4
Cd^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1, 4,3; K_2, 3,4; K_3, 2,6; K_4, 1,7
Hg_2^{2+}	25	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −23,7 (?)
Hg^{2+}	18		K_1, 11,9; K_2, 10,3
Al^{3+}	25	Разб.	$K_{пр}$, −31,7
Ga^{3+}	10		$K_{пр}$, −36,0
	25		$K_{пр}$, −35,2
In^{3+}	10	Разб.	$K_{пр}$, −34,4
	25	Разб.	$K_{пр}$, −33,2
Tl^+	0	0 (рассч.)	K_1, 0,81
	25	0 (рассч.)	K_1, 0,82
Tl^{3+}	25	Разб.	$K_{пр}$, −34
Ge^{2+}			Комплексы существуют
Sn^{2+}	22	0 (рассч.)	$K_{пр}$, −28,1
Pb^{2+}	25	0 (рассч.)	K_1, 7,82; K_2, 3,06; K_3, 3,06
Sb^{3+}			$K_{пр}$, −41,4
Bi^{3+}			$K_{пр}$, −30,4
Po^{4+}			$K_{пр}$, −37

[1] 0 (рассч.) — рассчитано для концентрации, равной нулю. — *Прим. перев.*

Таблица А.14

Окислительно-восстановительные потенциалы

(W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 2nd ed., 1952)

Окислительно-восстановительные пары в кислых растворах	
Пара	$E°$
$HN_3 = 3/2N_2 + H^+ + e^-$	3,09
$Li = Li^+ + e^-$	3,045

Окислительно-восстановительные пары в кислых растворах

Пара	E°
$K = K^+ + e^-$	2,925
$Rb = Rb^+ + e^-$	2,925
$As = As^+ + e^-$	2,923
$Ra = Ra^{2+} + 2e^-$	2,92
$Ba = Ba^{2+} + 2e^-$	2,90
$Sr = Sr^{2+} + 2e^-$	2,89
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	2,87
$Na = Na^+ + e^-$	2,714
$La = La^{3+} + 3e^-$	2,52
$Ce = Ce^{3+} + 3e^-$	2,48
$Nd = Nd^{3+} + 3e^-$	2,44
$Sm = Sm^{3+} + 3e^-$	2,41
$Gd = Gd^{3+} + 3e^-$	2,40
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	2,37
$Y = Y^{3+} + 3e^-$	2,37
$Am = Am^{3+} + 3e^-$	2,32
$Lu = Lu^{3+} + 3e^-$	2,25
$H^- = 1/2H_2 + e^-$	2,25
$H(r) = H^+ + e^-$	2,10
$Sc = Sc^{3+} + 3e^-$	2,08
$Pu = Pu^{3+} + 3e^-$	2,07
$Al + 6F^- = AlF_6^{3-} + 3e^-$	2,07
$Th = Th^{4+} + 4e^-$	1,90
$Np = Np^{3+} + 3e^-$	1,86
$Be = Be^{2+} + 2e^-$	1,85
$U = U^{3+} + 3e^-$	1,80
$Hf = Hf^{4+} + 4e^-$	1,70
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	1,66
$Ti = Ti^{2+} + 2e^-$	1,63
$Zr = Zr^{4+} + 4e^-$	1,53
$Si + 6F^- = SiF_6^{2-} + 4e^-$	1,2
$Ti + 6F^- = TiF_6^{2-} + 4e^-$	1,19
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	1,18
$V = V^{2+} + 2e^-$	~ 1,18
$Nb = Nb^{3+} + 3e^-$	~ 1,1
$Ti + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^-$	0,89
$B + 2H_2O = H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^-$	0,87
$Si + 2H_2O = SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$	0,86
$2Ta + 5H_2O = Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^-$	0,81
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	0,763
$Tl + I^- = TlI + e^-$	0,753
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	0,74
$H_2Te = Te + 2H^+ + 2e^-$	0,72
$Tl + Br^- = TlBr + e^-$	0,658
$2Nb + 5H_2O = Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e^-$	0,65
$U^{3+} = U^{4+} + e^-$	0,61
$AsH_3 = As + 3H^+ + 3e^-$	0,60
$Tl + Cl^- = TlCl + e^-$	0,557
$Ga = Ga^{3+} + 3e^-$	0,53
$SbH_3\,(r) = Sb + 3H^+ + 3e^-$	0,51
$P + 2H_2O = H_3PO_2 + H^+ + e^-$	0,51
$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^-$	0,50
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	0,440
$Eu^{2+} = Eu^{3+} + e^-$	0,43
$Cr^{2+} = Cr^{3+} + e^-$	0,41
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	0,403
$H_2Se = Se + 2H^+ + 2e^-$	0,40
$Ti^{2+} = Ti^{3+} + e^-$	~ 0,37
$Pb + 2I^- = PbI_2 + 2e^-$	0,365
$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$	0,356
$In = In^{3+} + 3e^-$	0,342
$Tl = Tl^+ + e^-$	0,3363
$Pt + H_2 = Pt + 2H^+ + 2e^-$	0,30
$Pb + 2Br^- = PbBr_2 + 2e^-$	0,280
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	0,277

Окислительно-восстановительные пары в кислых растворах	
Пара	$E°$
$H_3PO_3 = H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	0,276
$Pb + 2Cl^- = PbCl_2 + 2e^-$	0,268
$V^{2+} = V^{3+} + e^-$	0,255
$V + 4H_2O = V(OH)_4 + 4H^+ + 5e^-$	0,253
$Sn + 6F^- = SnF_6^{2-} + 4e^-$	0,25
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	0,250
$N_2H_5^+ = N_2 + 5H^+ + 4e^-$	0,23
$S_2O_6^{2-} = 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	0,22
$Mo = Mo^{3+} + 3e^-$	~ 0,2
$HCOOH\ (aq) = CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	0,196
$Cu + I^- = CuI + e^-$	0,185
$Ag + I^- = AgI + e^-$	0,151
$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	0,136
$HO_2 = O_2 + H^+ + e^-$	0,13
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	0,126
$Ge + 2H_2O = GeO_2 + 4H^+ + 4e^-$	0,15
$W + 3H_2O = WO_3\ (куб.) + 6H^+ + 6e^-$	0,09
$HS_2O_4^- + 2H_2O = 2H_2SO_3 + H^+ + 2e^-$	0,08
$Hg + 4I^- = HgI_4^{2-} + 2e^-$	0,04
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0,00
$Ag + 2S_2O_3^{2-} = Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^-$	−0,01
$Cu + Br^- = CuBr + e^-$	−0,033
$UO_2^+ = UO_2^{2+} + e^-$	−0,05
$HCHO\ (aq) + H_2O = HCOOH\ (aq) + 2H^+ + 2e^-$	−0,056
$PH_3(г) = P + 3H^+ + 3e^-$	−0,06
$Ag + Br^- = AgBr + e^-$	−0,095
$Ti^{2+} + H_2O = TiO^{2+} + 2H^+ + 2e^-$	−0,1
$SiH_4 = Si + 4H^+ + 4e^-$	−0,102
$CH_4 = C + 4H^+ + 4e^-$	−0,13
$Cu + Cl^- = CuCl + e^-$	−0,137
$H_2S = S + 2H^+ + 2e^-$	−0,141
$Np^{3+} = Np^{4+} + e^-$	−0,147
$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$	−0,15
$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$	−0,152
$Cu^+ = Cu^{2+} + e^-$	−0,153
$Bi + H_2O + Cl^- = BiOCl + 2H^+ + 3e^-$	−0,16
$H_2SO_3 + H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	−0,17
$CH_3OH(aq) = HCHO(aq) + 2H^+ + 2e^-$	−0,19
$Hg + 4Br^- = HgBr_4^{2-} + 2e^-$	−0,21
$Ag + Cl^- = AgCl + e^-$	−0,222
$(CH_3)_2SO + H_2O = CH_3SO_2 + 2H^+ + 2e^-$	−0,23
$As + 2H_2O = HAsO_2(aq) + 3H^+ + 3e^-$	−0,247
$Re + 2H_2O = ReO_2 + 4H^+ + 4e^-$	−0,252
$Bi + H_2O = BiO^+ + 2H^+ + 3e^-$	−0,32
$1/2C_2N_2 + H_2O = HCNO + H^+ + e^-$	−0,33
$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	−0,334
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	−0,337
$Ag + IO_3^- = AgIO_3 + e^-$	−0,35
$Fe(CN)_6^{4-} = Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	−0,36
$V^{3+} + H_2O = VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	−0,361
$Re + 4H_2O = ReO_4^- + 8H^+ + 7e^-$	−0,363
$HCN(aq) = 1/2C_2N_2 + H^+ + e^-$	−0,37
$S_2O_3^{2-} + 3H_2O = 2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^-$	−0,40
$Rh + 6Cl^- = RhCl_6^{3-} + 3e^-$	−0,44
$2Ag + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 + 2e^-$	−0,446
$S + 3H_2O = H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^-$	−0,45
$Sb_2O_4 + H_2O = Sb_2O_5 + 2H^+ + 2e^-$	−0,48
$2Ag + MoO_4^{2-} = Ag_2MoO_4 + 2e^-$	−0,49
$2NH_3OH^+ = H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^-$	−0,496
$ReO_2 + 2H_2O = ReO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	−0,51
$S_4O_6^{2-} + 6H_2O = 4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^-$	−0,51
$C_2H_6 = C_2H_4 + 2H^+ + 2e^-$	−0,52
$Cu = Cu^+ + e^-$	−0,521
$Te + 2H_2O = TeO_2(куб) + 4H^+ + 4e^-$	−0,529
$2I^- = I_2 + 2e^-$	−0,5355

Окислительно-восстановительные пары в кислых растворах

Пара	E°
$3I^- = I_3^- + 2e^-$	−0,536
$CuCl = Cu^{2+} + Cl^- + e^-$	−0,538
$Ag + BrO_3^- = AgBrO_3 + e^-$	−0,55
$Te + 2H_2O = TeOOH^+ + 3H^+ + 4e^-$	−0,559
$HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	−0,559
$Ag + NO_2^- = AgNO_2 + e^-$	−0,564
$MnO_4^{2-} = MnO_4^- + e^-$	−0,564
$2H_2SO_3 = S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	−0,57
$Pt + 4Br^- = PtBr_4^{2-} + 2e^-$	−0,58
$2SbO^+ + 3H_2O = Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^-$	−0,581
$CH_4 + H_2O = CH_3OH(aq) + 2H^+ + 2e^-$	−0,586
$Pd + 4Br^- = PdBr_4^{2-} + 2e^-$	−0,6
$Ru + 5Cl^- = RuCl_5^{2-} + 3e^-$	−0,60
$U^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	−0,62
$Pd + 4Cl^- = PdCl_4^{2-} + 2e^-$	−0,62
$CuBr = Cu^{2+} + Br^- + e^-$	−0,640
$Ag + C_2H_3O_2^- = AgC_2H_3O_2 + e^-$	−0,643
$2Ag + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4 + 2e^-$	−0,653
$Au + 4CNS^- = Au(CNS)_4^- + 3e^-$	−0,66
$PtCl_4^{2-} + 2Cl^- = PtCl_6^{2-} + 2e^-$	−0,68
$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	−0,682
$3NH_4^+ = NH_3 + 11H^+ + 8e^-$	−0,69
$H_2Te = Te + 2H^+ + 2e^-$	−0,70
$H_2N_2O_2 = 2NO + 2H^+ + 2e^-$	−0,71
$OH + H_2O = H_2O_2 + H^+ + e^-$	−0,72
$Pt + 4Cl^- = PtCl_4^{2-} + 2e^-$	−0,73
$C_2H_4 = C_2H_2 + 2H^+ + 2e^-$	−0,73
$Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^-$	−0,74
$Np^{4+} + 2H_2O = NpO_2^+ + 4H^+ + e^-$	−0,75
$2CNS^- = (CNS)_2 + 2e^-$	−0,77
$Ir + 6Cl^- = IrCl_6^{3-} + 3e^-$	−0,77
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	−0,771
$2Hg = Hg_2^{2+} + 2e^-$	−0,789
$Ag = Ag^+ + e^-$	−0,7991
$N_2O_4 + 2H_2O = 2NO_3^- + 4H^+ + 2e^-$	−0,80
$Rh = Rh^{3+} + 3e^-$	~−0,8
$Os + 4H_2O = OsO_4$(куб) $+ 8H^+ + 8e^-$	−0,85
$H_2N_2O_2 + 2H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4e^-$	−0,86
$CuI = Cu^{2+} + I^- + e^-$	−0,86
$Au + 4Br^- = AuBr_4^- + 3e^-$	−0,87
$Hg_2^{2+} = 2Hg^{2+} + 2e^-$	−0,920
$HNO_2 + H_2O = NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	−0,94
$PuO_2^+ = PuO_2^{2+} + e^-$	−0,93
$NO + 2H_2O = NO_3^- + 4H^+ + 4e^-$	−0,96
$Au + 2Br^- = AuBr_2^- + e^-$	−0,96
$Pu^{3+} = Pu^{4+} + e^-$	−0,97
$Pt + 2H_2O = Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$	−0,98
$Pd = Pd^{2+} + 2e^-$	−0,987
$IrBr_6^{4-} = IrBr_6^{3-} + e^-$	−0,99
$NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + e^-$	−1,00
$Au + 4Cl^- = AuCl_4^- + 3e^-$	−1,00
$VO^{2+} + 3H_2O = V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$	−1,00
$IrCl_6^{3-} = IrCl_6^{2-} + e^-$	−1,017
$TeO_2 + 4H_2O = H_6TeO_6$(куб) $+ 2H^+ + 2e^-$	−1,02
$NO + 2H_2O = N_2O_4 + 4H^+ + 4e^-$	−1,03
$Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	−1,04
$2Cl^- + 1/2I_2 = ICl_2^- + e^-$	−1,06
$2Br^- = Br_2$(ж) $+ 2e^-$	−1,0652
$2HNO_2 = N_2O_4 + 2H^+ + 2e^-$	−1,07
$Cu(CN)_2^- = Cu^{2+} + 2CN^- + e^-$	−1,12
$Pu^{4+} + 2H_2O = PuO_2^+ + 4H^+ + e^-$	−1,15
$H_2SeO_3 + H_2O = SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	−1,15
$NpO_2^+ = NpO_2^{2+} + e^-$	−1,15
$4Cl^- + C + 4H^+ = CCl_4 + 4H^+ + 4e^-$	−1,18
$ClO_3^- + H_2O = ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$	−1,19

Окислительно-восстановительные пары в кислых растворах

Пара	$E°$
$1/2I_2 + 3H_2O = IO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	−1,195
$HClO + H_2O = ClO_3^- + 3H^+ + 2e^-$	−1,21
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	−1,229
$2S + 2Cl^- = S_2Cl_2 + 2e^-$	−1,23
$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	−1,23
$Tl^+ = Tl^{3+} + 2e^-$	−1,25
$Am^{4+} + 2H_2O = AmO_2^+ + 4H^+ + e^-$	−1,26
$2NH_4^+ = N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^-$	−1,275
$HClO_2 = ClO_2 + H^+ + e^-$	−1,275
$PdCl_4^{2-} + 2Cl^- = PdCl_6^{2-} + 2e^-$	−1,288
$N_2O + 3H_2O = 2HNO_2 + 4H^+ + 4e^-$	−1,29
$2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	−1,33
$NH_4^+ + H_2O = NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^-$	−1,35
$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	−1,3595
$N_2H_5^+ + 2H_2O = 2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^-$	−1,42
$Au + 3H_2O = Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$	−1,45
$1/2I_2 + H_2O = HIO + H^+ + e^-$	−1,45
$Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	−1,455
$Au = Au_3^+ + 3e^-$	−1,50
$H_2O_2 = HO_2 + H^+ + e^-$	−1,5
$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e^-$	−1,51
$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	−1,51
$1/2Br_2 + 3H_2O = BrO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	−1,52
$Br_2 + H_2O = HBrO + H^+ + e^-$	−1,59
$2BiO^+ = Bi_2O_4 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^-$	−1,59
$IO_3^- + 3H_2O = H_5IO_6 + H^+ + 2e^-$	−1,6
$Bk^{3+} = Bk^{4+} + e^-$	−1,6
$Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^-$	−1,61
$1/2Cl_2 + H_2O = HClO + H^+ + e^-$	−1,63
$AmO_2^+ = AmO_2^{2+} + e^-$	−1,64
$HClO + H_2O = HClO_2 + 2H^+ + 2e^-$	−1,64
$Au = Au^+ + e^-$	~ −1,68
$Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$	−1,68
$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	−1,685
$Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^-$	−1,69
$MnO_2 + 2H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	−1,695
$Am^{3+} + 2H_2O = AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^-$	−1,725
$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	−1,77
$Co^{2+} = Co^{3+} + e^-$	−1,82
$Fe^{3+} + 4H_2O = FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	−1,9
$NH_4^+ + N_2 = HN_3 + 3H^+ + 2e^-$	−1,96
$Ag^+ = Ag^{2+} + e^-$	−1,98
$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$	−2,01
$C_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2e^-$	−2,07
$H_2O + 2F^- = F_2O + 2H^+ + 4e^-$	−2,1
$Am^{3+} = Am^{4+} + e^-$	−2,18
$H_2O = O(г) + 2H^+ + 2e^-$	−2,42
$2F^- = F_2 + 2e^-$	−2,87
$H_2O = OH + H^+ + e^-$	−2,8
$N_2 + 2H_2O = H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	−2,85
$2HF(aq) = F_2 + 2H^+ + 2e^-$	−3,06

Окислительно-восстановительные пары в щелочных растворах

Пара	$E°$
$Ca + 2OH^- = Ca(OH)_2 + 2e^-$	3,03
$Sr + 2OH^- + 8H_2O = Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^-$	2,99
$Ba + 8H_2O + 2OH^- = Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^-$	2,97
$H(г) + OH^- = H_2O + e^-$	2,93
$La + 3OH^- = La(OH)_3 + 3e^-$	2,90
$Lu + 3OH^- = Lu(OH)_3 + 3e^-$	2,72
$Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e^-$	2,69
$2Be + 6OH^- = Be_2O_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	2,62
$Sc + 3OH^- = Sc(OH)_3 + 3e^-$	~ 2,6

Окислительно-восстановительные пары в щелочных растворах

Пара	E°
$Hf + 4OH^- = HfO(OH)_2 + H_2O + 4e^-$	2,50
$Th + 4OH^- = Th(OH)_4 + 4e^-$	2,48
$Pu + 3OH^- = Pu(OH)_3 + 3e^-$	2,42
$U + 4OH^- = UO_2 + 2H_2O + 4e^-$	2,39
$Al + 4OH^- = H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^-$	2,35
$Zr + 4OH^- = H_2ZrO_3 + H_2O + 4e^-$	2,36
$U(OH)_3 + OH^- = U(OH)_4 + e^-$	2,2
$U + 3OH^- = U(OH)_3 + 3e^-$	2,17
$P + 2OH^- = H_2PO_2^- + e^-$	2,05
$B + 4OH^- = H_2BO_3^- + 3e^-$	1,79
$Si + 6OH^- = SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	1,70
$U(OH)_4 + 2Na^+ + 4OH^- = Na_2UO_4 + 4H_2O + 2e^-$	1,61
$H_2PO_2^- + 3OH^- = HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	1,57
$Mn + 2OH^- = Mn(OH)_2 + 2e^-$	1,55
$Mn + CO_3^{2-} = MnCO_3 + 2e^-$	1,48
$Zn + S^{2-} = ZnS + 2e^-$	1,44
$Cr + 3OH^- = Cr(OH)_3 + 3e^-$	1,3
$Zn + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-} + 2e^-$	1,26
$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^-$	1,245
$Ga + 4OH^- = H_2GaO_3^- + H_2O + 3e^-$	1,22
$Zn + 4OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	1,216
$Cr + 4OH^- = CrO_2^- + H_2O + 3e^-$	1,2
$Cd + S^{2-} = CdS + 2e^-$	1,21
$6V + 33OH^- = 16H_2O + HV_6O_{17}^{3-} + 30e^-$	1,15
$Te^{2-} = Te + 2e^-$	1,14
$HPO_3^{2-} + 3OH^- = PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$	1,12
$S_2O_4^{2-} + 4OH^- = 2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	1,12
$Zn + CO_3^{2-} = ZnCO_3 + 2e^-$	1,06
$W + 8OH^- = WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^-$	1,05
$Mo + 8OH^- = MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^-$	1,05
$Cd + 4CN^- = Cd(CN)_4^{2-} + 2e^-$	1,03
$Zn + 4NH_3 = Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^-$	1,03
$Fe + S^{2-} = FeS(\alpha) + 2e^-$	1,01
$In + 3OH^- = In(OH)_3 + 3e^-$	1,0
$Pb + S^{2-} = PbS + 2e^-$	0,95
$CN^- + 2OH^- = CNO^- + H_2O + 2e^-$	0,97
$Tl + S^{2-} = Tl_2S + 2e^-$	0,96
$Pu(OH)_3 + OH^- = Pu(OH)_4 + e^-$	0,95
$Sn + S^{2-} = SnS + 2e^-$	0,94
$SO_3^{2-} + 2OH^- = SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	0,93
$Se^{2-} = Se + 2e^-$	0,92
$Sn + 3OH^- = HSnO_3^- + H_2O + 2e^-$	0,91
$Ge + 5OH^- = HGeO_3^- + 2H_2O + 4e^-$	0,9
$HSnO_2^- + H_2O + 3OH^- = Sn(OH)_6^{2-} + 2e^-$	0,90
$PH_3 + 3OH^- = P + 3H_2O + 3e^-$	0,89
$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e^-$	0,877
$Ni + S^{2-} = NiS(\alpha) + 2e^-$	0,83
$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$	0,828
$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^-$	0,809
$Fe + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2e^-$	0,756
$Cd + CO_3^{2-} = CdCO_3 + 2e^-$	0,74
$Co + 2OH^- = Co(OH)_2 + 2e^-$	0,73
$Hg + S^{2-} = HgS + 2e^-$	0,72
$Ni + 2OH^- = Ni(OH)_2 + 2e^-$	0,72
$2Ag + S^{2-} = Ag_2S + 2e^-$	0,69
$As + 4OH^- = AsO_2^- + 2H_2O + e^-$	0,68
$AsO_2^- + 4OH^- = AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$	0,67
$2FeS + S^{2-} = Fe_2S_3 + 2e^-$	0,67
$Sb + 4OH^- = SbO_2^- + 2H_2O + 3e^-$	0,66
$Co + CO_3^{2-} = CoCO_3 + 2e^-$	0,64
$Cd + 4NH_3 = Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^-$	0,597
$ReO_2 + 4OH^- = ReO_4^- + 2H_2O + 3e^-$	0,594
$Re + 8OH^- = ReO_4^- + 4H_2O + 7e^-$	0,584
$S_2O_3^{2-} + 6OH^- = 2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	0,58
$Re + 4OH^- = ReO_2 + H_2O + 4e^-$	0,576
$Te + 6OH^- = TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	0,57

Окислительно-восстановительные пары в щелочных растворах

Пара	$E°$
$Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e^-$	0,56
$O_2^- = O_2 + e^-$	0,56
$2Cu + S^{2-} = Cu_2S + 2e^-$	0,54
$Pb + 3OH^- = HPbO_2^- + H_2O + 2e^-$	0,54
$Pb + CO_3^{2-} = PbCO_3 + 2e^-$	0,506
$S^{2-} = S + 2e^-$	0,48
$Ni + 6NH_3(aq) = Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^-$	0,47
$Ni + CO_3^{2-} = NiCO_3 + 2e^-$	0,45
$2Bi + 6OH^- = Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$	0,44
$Cu + 2CN^- = Cu(CN)_2^- + e^-$	0,43
$Hg + 4CN^- = Hg(CN)_4^{2-} + 2e^-$	0,37
$Se + 6OH^- = SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^-$	0,366
$2Cu + 2OH^- = Cu_2O + H_2O + 2e^-$	0,358
$Tl + OH^- = Tl(OH) + e^-$	0,3445
$Ag + 2CN^- = Ag(CN)_2^- + e^-$	0,31
$Cu + CNS^- = Cu(CNS) + e^-$	0,27
$OH + 2OH^- = HO_2^- + H_2O + e^-$	0,24
$Cr(OH)_3 + 5OH^- = CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$	0,13
$Cu + 2NH_3 = Cu(NH_3)_2^+ + e^-$	0,12
$Cu_2O + 2OH^- + H_2O = 2Cu(OH)_2 + 2e^-$	0,080
$HO_2^- + OH^- = O_2 + H_2O + 2e^-$	0,076
$TlOH + 2OH^- = Tl(OH)_3 + 2e^-$	0,05
$Ag + CN^- = AgCN + e^-$	0,017
$Mn(OH)_2 + 2OH^- = MnO_2 + H_2O + 2e^-$	0,05
$NO_2^- + 2OH^- = NO_3^- + H_2O + 2e^-$	−0,01
$Os + 9OH^- = HOsO_5^- + 4H_2O + 8e^-$	−0,02
$2Rh + 6OH^- = Rh_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$	−0,04
$SeO_3^{2-} + 2OH^- = SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	−0,05
$Pd + 2OH^- = Pd(OH)_2 + 2e^-$	−0,07
$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$	−0,08
$Hg + 2OH^- = HgO(красн.) + H_2O + 2e^-$	−0,098
$2NH_4OH^- + 2OH^- = N_2H_4 + 4H_2O + 2e^-$	−0,1
$Ir + 6OH^- = Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$	−0,1
$Co(NH_3)_6^{2+} = Co(NH_3)_6^{3+} + e^-$	−0,1
$Mn(OH)_2 = Mn(OH)_3 + e^-$	−0,1
$Pt + 2OH^- = Pt(OH)_2 + 2e^-$	−0,15
$Co(OH)_2 + OH^- = Co(OH)_3 + e^-$	−0,17
$PbO(красн.) + 2OH^- = PbO_2 + H_2O + 2e^-$	−0,248
$I^- + 6OH^- = IO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	−0,26
$PuO_2OH + OH^- = PuO_2(OH)_2 + e^-$	−0,26
$Ag + 2SO_3^{2-} = Ag(SO_3)_2^{3-} + e^-$	−0,30
$ClO_2^- + 2OH^- = ClO_3^- + H_2O + 2e^-$	−0,33
$2Ag + 2OH^- = Ag_2O + H_2O + 2e^-$	−0,344
$ClO_3^- + 2OH^- = ClO_4^- + H_2O + 2e^-$	−0,36
$Ag + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ + e^-$	−0,373
$TeO_3^{2-} + 2OH^- = TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	−0,4
$OH^- + HO_2^- = O_2^- + H_2O + e^-$	−0,4
$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$	−0,401
$2Ag + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3 + 2e^-$	−0,47
$Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e^-$	−0,49
$I^- + 2OH^- = IO^- + H_2O + 2e^-$	−0,49
$Ag_2O + 2OH^- = 2AgO + H_2O + 2e^-$	−0,57
$MnO_2 + 4OH^- = MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	−0,60
$RuO_4^{2-} = RuO_4^- + e^-$	−0,60
$Br^- + 6OH^- = BrO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	−0,61
$ClO^- + 2OH^- = ClO_2^- + H_2O + 2e^-$	−0,66
$IO_3^- + 3OH^- = H_3IO_6^{2-} + 2e^-$	−0,7
$N_2H_4 + 2OH^- = 2NH_2OH + 2e^-$	−0,73
$2AgO + 2OH^- = Ag_2O_3 + H_2O + 2e^-$	−0,74
$Br^- + 2OH^- = BrO^- + H_2O + 2e^-$	−0,76
$3OH^- = HO_2^- + H_2O + 2e^-$	−0,88
$Cl^- + 2OH^- = ClO^- + H_2O + 2e^-$	−0,89
$FeO_2^- + 4OH^- = FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-$	−0,9
$ClO_2^- = ClO_2 + e^-$	−1,16
$O_2 + 2OH^- = O_3 + H_2O + 2e^-$	−1,24
$OH^- = OH + e^-$	−2,0

Таблица А.15

Активности и коэффициенты активностей компонентов в морской воде

Компонент	T, °С	Давление, кг/см²	Соленость, ‰	Примечание	γ	a	Литература
Na_2SO_4	25	1	34,8		0,378		1
Na_2SO_4	25	1	25	Искусств. морская вода	0,405		1
Na_2SO_4	25	1	15		0,435		1
Na_2SO_4	25	1	5		0,620		1
Na_2SO_4	20	1	34,8		0,385		1
Na_2SO_4	15	1	34,8		0,440		1
NaCl	25	1	34,8		0,672		2
NaCl	25	1	25		0,690		2
NaCl	25	1	15	Искусств. морская вода	0,730		2
NaCl	25	1	5		0,795		2
NaCl	35	1	34,8		0,685		2
NaCl	15	1	34,8		0,679		2
NaCl	0	1	34,8		0,650		2
$NaHCO_3$	25	1	34,3		1,13		3
$MgCO_3$	25	1	34,3		1,13		3
$CaCO_3$	25	1	34,3		1,13		3
$MgSO_4$	25	1	34,3		1,13		3
$CaSO_4$	25	1	34,3		1,13		3
Na^+	25	1	34,3		0,76		3
HCO_3^-	25	1	34,3		0,68		3
$NaCO_3^-$	25	1	34,3		0,68		3
$NaSO_4^-$	25	1	34,3		0,68		3
KSO_4^-	25	1	34,3		0,68		3
$MgHCO_3^+$	25	1	34,3		0,68		3
$CaHCO_3^+$	25	1	34,3		0,68		3
K^+	25	1	34,3		0,64		3
Mg^{2+}	25	1	34,3		0,36		3
Ca^{2+}	25	1	34,3		0,28		3
SO_4^{2-}	25	1	34,3		0,12		3
CO_3^{2-}	25	1	34,3		0,20		3
HCO_3^-	25	1	34,3	Стандартн. морская вода	0,550		4
CO_3^{2-}	25	1	34,3		0,021		4
Ca^{2+}	25	1	34,3		0,203		4
HCO_3^-	25	1	31	Атлантика (Вудсхол)	0,561		4
CO_3^{2-}	25	1	31		0,024		4
Ca^{2+}	25	1	31		0,223		4
$CaCO_3$	10	100	Рассч. для ионной силы морской воды		1,04γ1 атм		4
$CaCO_3$	10	200			1,075γ1 атм		4
$CaCO_3$	10	300			1,12γ1 атм		4
$CaCO_3$	10	400			1,16γ1 атм		4
$CaCO_3$	10	500			1,20γ1 атм		4
Mg^{2+}	25	1	35	Искусств. морская вода	0,063	0,00346	5
Mg^{2+}	25	1	25		0,067	0,00263	5
Mg^{2+}	25	1	15		0,087	0,00182	5
Mg^{2+}	25	1	5		0,17	0,00132	5
OH^-	23	1	32,5	Тихий океан (Орегон)	0,17	0,000029	6
Mg^{2+}	23	1	32,5			0,0084	6
Mg^{2+}	25	1	35,7	Стандартная морская вода	0,36	0,07	6

1. R. F. Platford, T. Dafoe, J. Marine Res., Sears, Found. Marine Res., **23**, 63, 1965.
2. R. F. Platford, J. Marine Res., Sears Found. Marine Res., **23**, 55, 1965.
3. R. M. Garrels, Thompson M. E., Am.J. Sci., **260**, 57, 1962.
4. R. A. Berner, Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 947, 1965.
5. R. F. Platford, J. Fisheries Res. Board Can., **22**, 113, 1965.
6. R. M. Pytkowicz, Duedall I.W., Connors D. N., Science, **152**, 640, 1966.

Таблица А.16

Кристаллохимические радиусы некоторых наиболее важных ионов морской воды

Na^+	0,95 Å	Li^+	0,60 Å
Mg^{2+}	0,65	Ba^{2+}	1,35
Ca^{2+}	0,99	Cl^-	1,81
K^+	1,33	Br^-	1,95
Sr^{2+}	1,13	F^-	1,36
Al^{3+}	0,50	I^-	2,16
Rb^+	1,48		

Таблица А.17

Относительная распространенность элементов [1]

(G. Dietrich, General Oceanography, Interscience, New York, 1963)

Атомный номер	Элемент	Вселенная	Земная кора	Океан	Земная кора минус океан	Атомный номер	Элемент	Вселенная	Земная кора	Океан	Земная кора минус океан
		log Nμ						log Nμ			
1	H	14,20	9,94	9,04	0,90	35	Br	7,53	6,78	5,82	0,96
2	He	14,06	3,90			36	Kr	8,10	2,30		
3	Li	6,84	7,60	2,85	4,75	37	Rb	7,16	7,54	3,30	4,24
4	Be	6,25	6,70			38	Sr	7,60	8,30	5,11	3,19
5	B	6,41	7,00	4,67	2,33	39	Y	6,94	7,85	0,48	7,37
6	C	11,68	8,90	5,87	3,03	40	Zr	7,76	8,36		
	M	8,76				41	Nb	6,72	5,78		
7	N	12,08	8,48	4,00	4,48	42	Mo	7,40	6,88	0,85	6,03
	M	6,83				43	Tc				
8	O	12,39	11,69	9,95	1,74	44	Ru	6,72	4,60		
	M	11,60				45	Rh	6,15	4,00		
9	F	9,23	8,43	4,11	4,32	46	Pd	6,78	4,70		
10	Ne	12,56	3,70			47	Ag	6,40	4,78	0,48	4,30
11	Na	9,92	10,42	8,03	2,39	48	Cd	6,99	5,78		
12	Mg	11,38	10,28	7,11	3,17	49	In	6,17	5,00		
13	Al	10,21	10,88	3,08	7,80	50	Sn	7,27	6,78	1,48	5,30
14	Si	11,40	11,40	4,00	7,40	51	Sb	5,95	5,48		
15	P	9,60	9,08	2,78	6,30	52	Te	7,25	4,00		
16	S	10,88	8,78	6,83	1,95	53	I	6,23	4,85	2,70	2,15
17	Cl	9,78	9,28	8,28	1,00	54	Xe	6,92	1,48		
18	Ar	9,70	6,54			55	Cs	5,67	5,85	1,30	4,55
19	K	9,43	10,38	6,59	3,79	56	Ba	7,06	8,60	2,70	5,90
20	Ca	10,28	10,53	6,62	3,91	57	La	6,42	6,65	0,48	6,17
21	Sc	6,91	6,78	1,60	7,18	58	Ce	6,87	7,30	0,60	6,70
22	Ti	9,10	9,76			59	Pr	6,13	6,54		
23	V	8,11	8,26	0,48	7,78	60	Nd	6,68	7,08		
24	Cr	9,70	8,52			61	Pm				
25	Mn	9,63	8,95	1,70	7,25	62	Sm	6,24	6,65		
26	Fe	11,92	10,67	2,70	7,97	63	Eu	5,53	5,18		
27	Co	9,77	7,08	0,00	7,08	64	Gd	6,42	6,65		
28	Ni	10,90	8,26	0,00	8,26	65	Tb	5,77	5,85		
29	Cu	8,16	8,00	1,70	6,30	66	Dy	6,52	6,65		
30	Zn	9,00	8,23	1,70	6,53	67	Ho	5,92	5,85		
31	Ga	7,63	5,30	0,70	4,60	68	Er	6,43	6,60		
32	Ge	8,13	6,00			69	Tm	5,69	5,85		
33	As	7,40	6,65	2,18	4,47	70	Yb	6,48	6,54		
34	Se	8,31	5,90	1,60	4,30	71	Lu	5,92	5,95		

[1] μ — атомный вес, N — количество молекул, M — встречаемость в метеоритах.

Атомный номер	Элемент	Вселенная	Земная кора	Океан	Земная кора минус океан	Атомный номер	Элемент	Вселенная	Земная кора	Океан	Земная кора минус океан
		log Nμ						log Nμ			
72	Hf	6,63	7,40			79	Au	6,05	3,78	2,60	5,18
73	Ta	5,86	5,30			80	Hg	6,18	4,48	1,48	5,00
74	W	7,26	7,70			81	Tl	6,14	5,00		
75	Re	5,62	3,00			82	Pb	7,75	7,30	1,70	5,60
76	Os	6,52	4,60			83	Bi	5,64	4,48	0,30	4,18
77	Ir	6,29	4,30			90	Th	6,45	7,08	0,60	6,48
78	Pt	6,75	4,70			92	U	5,80	6,62	1,30	5,32

Таблица А.18

Константы закона Генри для растворения CO_2 в чистой воде и водных растворах NaCl

(H. S. Harned, R. Davis, Jr., J. Am. Chem. Soc., 65, 2030, 1943)

T, °C	Чистая вода	0,2 M NaCl	0,5 M NaCl	1 M NaCl
0	1,1144	1,1383	1,1738	1,2313
5	1,1938	1,2167	1,2510	1,3065
10	1,2695	1,2920	1,3259	1,3800
15	1,3412	1,3638	1,3970	1,4482
20	1,4063	1,4285	1,4605	1,5110
25	1,4635	1,4842	1,5152	1,5645
30	1,5209	1,5410	1,5712	1,6191

Примечание. Приведенные значения — log C определяются уравнением (7.1).

Таблица А.19

Первая и вторая константы диссоциации борной кислоты в морской воде

(J. Lyman, Ph. D. Thesis, Univ. of Calif., 1956)

Cl, ‰	Температура, °C							
	0	5	10	15	20	25	30	35
	$-\log \frac{a_{H^+}(H_2BO_3^-)}{(H_3BO_3)}$							
0	9,50	9,44	9,38	9,33	9,28	9,24	9,20	9,16
1	9,40	9,34	9,28	9,23	9,18	9,14	9,10	9,06
4	9,28	9,22	9,16	9,11	9,06	9,02	8,98	8,94
9	9,14	9,08	9,03	8,98	8,93	8,88	8,85	8,82
16	9,00	8,95	8,89	8,84	8,80	8,76	8,72	8,69
17	8,98	8,93	8,88	8,83	8,78	8,74	8,70	8,67
18	8,96	8,91	8,86	8,81	8,76	8,72	8,69	8,66
19	8,95	8,90	8,85	8,80	8,75	8,71	8,67	8,64
20	8,94	8,88	8,83	8,78	8,74	8,69	8,65	8,63
21	8,92	8,87	8,82	8,77	8,72	8,68	8,64	8,61
25	8,85	8,80	8,75	8,70	8,66	8,62	8,59	8,56
36	8,71	8,66	8,61	8,57	8,53	8,49	8,46	8,43
49	8,56	8,52	8,47	8,43	8,39[5]	8,36	8,33	8,30
64	8,41	8,37	8,33	8,30	8,26[5]	8,23	8,20	8,17

Cl, ‰	Температура, °С							
	0	5	10	15	20	25	30	35
	$-\log \frac{a_{H^+}^{\bullet}(HBO_3^{2-})}{(H_2BO_3^-)}$							
16	11,17	10,91	10,65	10,40	10,16	9,97	9,80	9,64
17	11,14	10,88	10,63	10,38	10,13	9,94	9,78	9,62
18	11,11	10,85	10,60	10,35	10,10	9,92	9,75	9,60
19	11,08	10,82	10,57	10,32	10,08	9,89	9,73	9,58
20	11,05	10,79	10,54	10,30	10,05	9,87	9,71	9,57
21	11,01	10,76	10,52	10,27	10,03	9,85	9,69	9,55
25	10,92	10,68	10,43	10,18	9,96	9,78	9,63	9,49
36	10,71	10,46	10,23	10,01	9,80	9,62	9,48	9,35
49	10,52	10,28	10,04	9,84	9,65	9,48	9,34	9,23
64	10,35	10,10	9,88	9,69	9,52	9,36	9,23	9,11

Таблица А.20

Растворимость окиси углерода в морской воде

(E. Douglas, J. Phys. Chem., **71**, 1931, 1967)

T, °С	Хлоридность						
	15	16	17	18	19	20	21
	α-окись углерода						
−2	0,03162	0,03124	0,03084	0,03044	0,03004	0,02966	0,02926
−1	0,03090	0,03052	0,03014	0,02976	0,02938	0,02900	0,02862
0	0,03024	0,02986	0,02948	0,02910	0,02872	0,02835	0,02797
1	0,02949	0,02913	0,02878	0,02842	0,02807	0,02772	0,02736
2	0,02880	0,02846	0,02811	0,02776	0,02743	0,02709	0,02675
3	0,02812	0,02779	0,02746	0,02713	0,02680	0,02648	0,02614
4	0,02750	0,02717	0,02684	0,02652	0,02620	0,02588	0,02556
5	0,02686	0,02656	0,02625	0,02594	0,02564	0,02532	0,02501
6	0,02632	0,02602	0,02572	0,02541	0,02510	0,02480	0,02450
7	0,02578	0,02548	0,02519	0,02490	0,02460	0,02432	0,02402
8	0,02524	0,02496	0,02468	0,02440	0,02412	0,02384	0,02356
9	0,02475	0,02448	0,02421	0,02394	0,02366	0,02339	0,02312
10	0,02428	0,02402	0,02376	0,02350	0,02322	0,02296	0,02270
11	0,02385	0,02359	0,02334	0,02308	0,02282	0,02256	0,02230
12	0,02343	0,02318	0,02292	0,02267	0,02242	0,02216	0,02192
13	0,02302	0,02278	0,02252	0,02228	0,02202	0,02178	0,02153
14	0,02262	0,02238	0,02213	0,02188	0,02164	0,02140	0,02116
15	0,02224	0,02200	0,02176	0,02152	0,02128	0,02104	0,02080
16	0,02187	0,02164	0,02140	0,02116	0,02092	0,02070	0,02046
17	0,02152	0,02129	0,02106	0,02082	0,02059	0,02036	0,02014
18	0,02118	0,02094	0,02072	0,02048	0,02026	0,02002	0,01980
19	0,02084	0,02061	0,02038	0,02016	0,01994	0,01971	0,01949
20	0,02052	0,02030	0,02008	0,01985	0,01962	0,01940	0,01917
21	0,02022	0,02000	0,01978	0,01955	0,01932	0,01910	0,01888
22	0,01993	0,01971	0,01948	0,01926	0,01904	0,01882	0,01860
23	0,01965	0,01942	0,01920	0,01898	0,01876	0,01854	0,01832
24	0,01936	0,01915	0,01893	0,01872	0,01850	0,01828	0,01806
25	0,01912	0,01890	0,01868	0,91847	0,01825	0,01804	0,01782
26	0,01886	0,01864	0,01844	0,01822	0,01802	0,01780	0,01760
27	0,01862	0,01842	0,01822	0,01880	0,01780	0,01760	0,01740
28	0,01839	0,01820	0,01800	0,01780	0,01760	0,01740	0,01720
29	0,01819	0,01800	0,01780	0,01760	0,01741	0,01722	0,01702
30	0,01796	0,01778	0,01760	0,01742	0,01724	0,01706	0,01688

Таблица А.21

Некоторые оптические свойства морской воды

А. Поглощение света типичными морскими водами — ослабление света на отрезке 10 см
(G. L. Clarke, H. R. James, J. Opt. Soc. Am., 29, 43, 1939)

Проба	Длина волны, Å							
	3600	4000	5000	5200	6000	7000	7500	8000
Чистая вода	0,001	0,001	0,002	0,002	0,010	0,025	0,115	0,086
Искусственная морская вода	0,011	0,003	0,005	0,007	0,010	0,025	0,115	0,086
Океанская вода, неотфильтрованная	0,012	0,009	0,007	0,008	0,011	0,025	0,115	0,086
Воды континентального склона, неотфильтрованные	0,052	0,030	0,011	0,010	0,012	0,035	0,130	0,088
Воды континентального склона, отфильтрованные	0,016	0,010	0,005	0,005	0,012	0,030	0,115	0,086
Прибрежные воды, неотфильтрованные	0,055	0,042	0,028	0,026	0,035	0,052	0,140	0,100
Прибрежные воды, отфильтрованные	0,015	0,010	0,005	0,005	0,010	0,025	0,110	0,086

Б. Различие между светопоглощением морских вод и чистой воды[1]
(G.L. Clarke, H. R. James, J. Opt. Soc. Am., 29, 43, 1939)

Проба	Длина волны, Å							
	3600	4000	5000	5200	6000	7000	7500	8000
Искусственная морская вода	0,010	0,002	0,003	0,005	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.
Океанская вода, неотфильтрованная	0,011	0,008	0,005	0,006	0,001	Отсут.	Отсут.	Отсут.
Вода континентального склона, неотфильтрованная	0,051	0,029	0,009	0,008	0,002	0,010	0,015	0,002
Вода континентального склона, отфильтрованная	0,015	0,009	0,003	0,003	0,002	0,005	Отсут.	Отсут.
Прибрежная вода, неотфильтрованная	0,054	0,041	0,026	0,024	0,025	0,027	0,025	0,015
Прибрежная вода, отфильтрованная	0,014	0,009	0,003	0,003	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.

[1] $E_{10\text{ см}}$ (морской воды) минус $E_{10\text{ см}}$ (чистой воды) в зависимости от длины волны.

В. Показатель преломления морской воды[1]
(C. L. Utterback, T. G. Thompson, B. D. Thomas, J. Conseil Exploration Mer, 9, 35, 1934)

S, ‰	Температура, °C											
	0		5		10		15		20		25	
0	1,3	3395	1,3	3385	1,3	3370	1,3	3340	1,3	3300	1,3	3250
5		3500		3485		3465		3435		3395		3345
10		3600		3585		3565		3530		3485		3435
15		3700		3685		3660		3625		3580		3525

S, ‰	Температура, °С											
	0		5		10		15		20		25	
20	1,3	3795	1,3	3780	1,3	3750	1,3	3715	1,3	3670	1,3	3620
25		3895		3875		3845		3805		3760		3710
30		3991		3966		3935		3898		3851		3798
31		4011		3985		3954		3916		3869		3816
32		4030		4004		3973		3934		3886		3834
33		4049		4023		3992		3953		3904		3851
34		4068		4042		4011		3971		3922		3868
35		4088		4061		4030		3990		3940		3886
36		4107		4080		4049		4008		3958		3904
37		4127		4099		4068		4026		3976		3922
38		4146		4118		4086		4044		3994		3940
39		4166		4139		4105		4062		4012		3958
40		(4185)		(4157)		(4124)		(4080)		(4031)		(3976)
41		(4204)		(4716)		(4143)		(4098)		(4049)		(3994)

[1] Для линии D натрия.

Таблица А.22

Площадь, объем и средняя глубина океанов и морей

(H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming, The Oceans, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1943)

Область		Площадь, 10^6 км^2	Объем, 10^6 км^3	Средняя глубина, м
Атлантический океан	без прилегающих морей	82,441	323,613	3926
Тихий океан	без прилегающих морей	165,246	707,555	4282
Индийский океан	без прилегающих морей	73,443	291,030	3963
Все океаны (без прилегающих морей)		321,130	1322,198	4117
Внутренние бассейны Арктики		14,090	16,980	1205
Внутренние бассейны Америки		4,319	9,573	2216
Средиземное и Черное моря		2,966	4,238	1429
Внутренние бассейны Азии		8,143	9,873	1212
Основные внутренние моря		29,518	40,664	1378
Балтийское море		0,422	0,023	55
Гудзонов залив		1,232	0,158	128
Красное море		0,438	0,215	491
Персидский залив		0,239	0,006	25
Малые внутренние моря		2,331	0,402	172
Все внутренние моря		31,849	41,066	1289
Северное море		0,575	0,054	94
Ла-Манш		0,075	0,004	54
Ирландское море		0,103	0,006	60
Залив Святого Лаврентия		0,238	0,030	127
Андаманское море		0,798	0,694	870
Берингово море		2,268	3,259	1437
Охотское море		1,528	1,279	838
Японское море		1,008	1,361	1350
Восточно-Китайское море		1,249	0,235	188
Калифорнийский залив		0,162	0,132	813
Бассов пролив		0,075	0,005	70
Окраинные моря		8,079	7,059	874
Все прилегающие моря		39,928	48,125	1205
Атлантический океан	с прилегающими морями	106,463	354,679	3332
Тихий океан	с прилегающими морями	179,679	723,699	4028
Индийский океан	с прилегающими морями	74,917	291,945	3897
Все океаны (с прилегающими морями)		361,059	1370,323	3795

Таблица А.23

Химические анализы некоторых природных вод (концентрация в млн$^{-1}$)

Проба	Na	Mg	Ca	K	Cl	SO_4	CO_3
Морская вода [1]	10 770	1 300	409		19 070	2 710	139
Природный рассол, глубинный источник, Калифорния [2]	101 000			15 700	58 100	40 500	75 800
Уэбстер, Южная Дакота [1]	81	79	216		1	718	355
Ферма Дальпра [1], Денвер, Колорадо	886	72	118	16	131	1 943	473
Побережье Техаса [1]	2 130	53	87		3 400	0	330
Соленые воды [3] Красного моря	140 000	1 300	4 500	1 700	150 000		
Нефтяные [4] воды, Брэдфорд, Пенсильвания	32 600 [5]	1 940	13 260		77 340	730	
Нефтяные воды [4], Оклахома	91 603	3 468	18 753		184 387	268	18
Нефтяные воды [4], Бурган, Кувейт	46 191	2 206	10 158		95 275	198	360

[1] Mason-Rust, An Engineering Evaluation of the Electrodialysis Process Adapted to Computer Methods for Water Desalination Plants, Rept. on OSW, 1965.
[2] R. M. Garrels, D. L. Christ, Solutions, Minerals, and Equilibria, Harper & Row, New York, 1965.
[3] A. C. Neumann, K. E. Chave, Nature, **206**, 1346, 1965.
[4] A. I. Levorsen, Geology of Petroleum, W. H. Freeman & Co., San Francisco, Calif., 1956.
[5] Na + K.

Таблица А.24

Плотности растворов основных компонентов морской воды

(Fabuss B. M., Korosi A., Huq A. K. M., J. Chem. Eng. Data, **11**, 325, 1966)

Плотности растворов, содержащих NaCl и Na_2SO_4, г/см^3									
	Моляльность NaCl								
	0,1			1,0			2,5		
	Моляльность Na_2SO_4								
T, °C	0,01	0,05	0,15	0,01	0,05	0,15	0,01	0,05	0,15
25	1,0024	1,0072	1,0196	1,0372	1,0419	1,0532	1,0894	1,0942	1,1046
45	0,9954	1,0000	1,0120	1,0292	1,0337	1,0449	1,0801	1,0849	1,0950
65	0,9856	0,9904	1,0024	1,0193	1,0236	1,0347	1,0695	1,0742	1,0843
75	0,9802	0,9848	0,9968	1,0136	1,0180	1,0292	1,0638	1,0684	1,0786
100	0,9641	0,9686	0,9803	0,9977	1,0021	1,0134	1,0478	1,0524	1,0627
125	0,9450	0,9496	0,9613	0,9791	0,9836	0,9949	1,0300	1,0344	1,0448
150	0,9237	0,9284	0,9402	0,9588	0,9633	0,9746	1,0107	1,0153	1,0257
175	0,8995	0,9045	0,9167	0,9363	0,9408	0,9522	0,9898	0,9944	1,0049

Плотности растворов, содержащих NaCl и $MgSO_4$, г/см³

	Моляльность NaCl								
	0,1			1,0			2,5		
	Моляльность $MgSO_4$								
T, °C	0,00972	0,09722	0,29165	0,00972	0,09722	0,29165	0,00972	0,09722	0,29165
25	1,0022	1,0129	1,0360	1,0372	1,0474	1,0690	1,0901	1,0993	1,1195
45	0,9951	1,0058	1,0286	1,0290	1,0392	1,0608	1,0809	1,0900	1,1102
65	0,9855	0,9962	1,0189	1,0192	1,0291	1,0506	1,0702	1,0794	1,0995
75	0,9801	0,9906	1,0133	1,0136	1,0235	1,0450	1,0645	1,0737	1,0938
100	0,9639	0,9745	0,9975	0,9978	1,0078	1,0293	1,0488	1,0583	1,0778
125	0,9447	0,9554	0,9785	0,9792	0,9893	1,0110	1,0309	1,0405	1,0602
150	0,9233	0,9340	0,9572	0,9588	0,9690	0,9908	1,0116	1,0214	1,0412
175	0,8992	0,9101	0,9334	0,9363	0,9467	0,9686	0,9908	1,0007	1,0207

Плотности растворов, содержащих Na_2SO_4 и $MgSO_4$, г/см³

	Моляльность Na_2SO_4								
	0,01			0,05			0,15		
	Моляльность $MgSO_4$								
T, °C	0,01	0,10	0,30	0,01	0,10	0,30	0,01	0,10	0,30
25	0,9994	1,0101	1,0336	1,0046	1,0150	1,0382	1,0170	1,0273	1,0500
45	0,9924	1,0031	1,0262	0,9975	1,0079	1,0307	1,0096	1,0199	1,0423
65	0,9829	0,9935	1,0164	0,9878	0,9982	1,0210	1,0000	1,0101	1,0322
75	0,9774	0,9880	1,0110	0,9821	0,9926	1,0154	0,9942	1,0043	1,0268
100	0,9611	0,9720	0,9949	0,9660	0,9767	0,9994	0,9782	0,9883	1,0106
125	0,9419	0,9528	0,9759	0,9467	0,9574	0,9802	0,9592	0,9693	0,9915
150	0,9203	0,9312	0,9544	0,9253	0,9360	0,9588	0,9379	0,9478	0,9703
175	0,8963	0,9071	0,9304	0,9011	0,9119	0,9348	0,9140	0,9241	0,9468

Таблица А.25

Парциальные эквивалентные электропроводности компонентов морской воды

(D. N. Connors, Ph. D. Thesis, Oregon State Univ., 1967)

Соль	Соленость, ‰	T, °C	Парциальная экв. электропроводность см²/(ом·экв.)
NaCl	34,325	24,958	80,13±0,04
	30,126	24,958	82,38±0,03
	34,325	14,986	64,96±0,04
	34,325	0,00	44,54±0,12
	30,126	0,00	45,36±0,32
KCl	34,325	24,958	102,64±1,42
	30,126	24,958	104,74±0,02
	34,325	14,986	84,36±0,10
	34,325	0,00	59,40±0,12
	30,126	0,00	59,86±0,26

Соль	Соленость, ‰	T, °C	Парциальная экв. электропроводность см²/(ом·экв.)
Na_2SO_4	34,325	24,958	46,93±0,33
	30,126	24,958	49,33±0,08
	34,325	14,986	37,48±0,02
	34,325	0,00	25,04±0,04
	30,126	0,00	26,09±0,25
K_2SO_4	34,325	24,958	69,14±0,40
	30,126	24,958	71,62±0,02
	34,325	14,986	56,98±0,02
	34,325	0,00	39,86±0,06
	30,126	0,00	40,28
$KHCO_3$	35,567	24,920	64,25±0,33
	30,180	24,920	67,19
	33,953	14,950	53,96±0,14
	35,567	0,00	36,68
	30,180	0,00	37,92±0,14
$Ca(NO_3)_2$	35,567	24,920	61,34±0,42
	30,180	24,920	63,86±0,32
	33,953	14,950	51,42±0,09
	35,567	0,00	35,18
	30,180	0,00	36,70±0,06
$MgSO_4$	35,567	24,920	29,79±0,10
	30,180	24,920	32,82±0,18
	33,953	14,950	24,46±0,06
	35,567	0,00	15,24
	30,180	0,00	17,20±0,07
$NaNO_3$	35,567	24,920	71,64±0,38
	30,180	24,920	74,72±0,02
	33,953	14,950	59,47±0,17
	35,567	0,00	40,28
	30,180	0,00	42,02±0,15

Таблица А.26

Давление паров чистой воды как функция температуры[1]

(N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance, Reinhold Pub. Corp., New York, 1940)

$T_2 \to T_1$	0	1	2	3	4
			P		
−10					
0	0,0060273	0,006479	0,006960	0,007473	0,008019
+10	0,012102	0,012936	0,013821	0,014759	0,015752
20	0,023042	0,024508	0,026056	0,027688	0,029409
30	0,041831	0,044293	0,046881	0,049599	0,052452
40	0,072748	0,076718	0,080873	0,085222	0,089770
50	0,121698	0,12787	0,13431	0,14102	0,14802
60	0,196560	0,20584	0,21549	0,22553	0,23596
70	0,307520	0,32107	0,33512	0,34969	0,36479
80	0,467396	0,48665	0,50657	0,52717	0,54846
90	0,691923	0,71863	0,74619	0,77463	0,80396
100	1,00000	1,0362	1,0735	1,1120	1,1515

$T_2 \to T_1$	5	6	7	8	9
			P		
−10	0,004162	0,004487	0,004835	0,005207	0,005604
0	0,008600	0,009218	0,009875	0,010574	0,011315
+10	0,016804	0,017917	0,019094	0,020338	0,021653

$T_2 \rightarrow T_1$	5	6	7	8	9
	P				
20	0,031222	0,033133	0,035144	0,037261	0,39489
30	0,055446	0,058588	0,061883	0,065337	0,68956
40	0,094526	0,099497	0,10469	0,11012	0,11578
50	0,15531	0,16291	0,17082	0,17906	0,18764
60	0,24679	0,25805	0,26973	0,28186	0,29446
70	0,38043	0,39664	0,41342	0,43080	0,44878
80	0,57047	0,59322	0,61672	0,64099	0,66605
90	0,83421	0,86540	0,89755	0,93068	0,96482
100	1,1922	1,2341	1,2772	1,3215	1,3670

[1] Единица давления $P = 1$ атм $= 1{,}01325$ бар $= 1{,}03323$ кг/см^2; $T = (T_1 + T_2)$ °C.

Таблица А.27

Коэффициенты диффузии газов в чистой воде при 1 атм

Газ	T, °C	$D \cdot 10^{-5}$ см^2/с	Литература
CO_2 [1]	25	1,92	1
N_2 [1]	10	1,29	1
	25	2,01	1
	40	2,83	1
	55	3,80	1
O_2 [1]	10	1,54	1
	25	2,20	1
	40	3,33	1
	55	4,50	1
O_2 [2]	30	3,49	2
N_2 [2]	30	3,47	2
H_2 [2]	30	5,42	2

[1] R. T. Ferrell, D. M. Himmelbau, J. Chem. Eng. Data, **12**, 111, 1967.
[2] I. M. Kreiger, G. W. Mulholland, C. S. Dickey, J. Phys. Chem., **71**, 1123, 1967.
Примечание. Приведенные коэффициенты диффузии получены по данным измерений скорости уменьшения размеров микропузырьков газа.

Таблица А.28

Скорость звука в морской воде

(W. D. Wilson, J. Acoust. Soc. Am., **32**, 641, 1960b)

К уравнению $V = 1449{,}22 + \Delta V_t + \Delta V_p + \Delta V_s + \Delta V_{stp}$ (V и ΔV в м/с; ср. с ур. 13.2)

T, °C	ΔV_t									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
−3	−14,32	−14,87	−15,36	−15,86	−16,36	−16,86	−17,36	−17,87	−18,37	−18,88
−2	−9,47	−9,95	−10,44	−10,93	−11,41	−11,90	−12,39	−12,89	−13,38	−13,87
−1	−4,68	−5,15	−5,63	−6,10	−6,58	−7,06	−7,54	−8,02	−8,50	−8,98
0	0,00	−0,46	−0,93	−1,39	−1,86	−2,33	−2,79	−3,36	−3,73	−4,21
0	0,00	0,46	0,92	1,38	1,84	2,30	2,75	3,21	3,66	4,12
1	4,57	5,02	5,47	5,92	6,37	6,81	7,26	7,70	8,15	8,59
2	9,03	9,47	9,91	10,35	10,79	11,22	11,66	12,09	12,52	12,96
3	13,39	13,82	14,24	14,67	15,10	15,53	15,95	16,37	16,80	17,22
4	17,64	18,06	18,48	18,89	19,31	19,73	20,14	20,55	20,97	21,38
5	21,79	22,20	22,60	23,01	23,42	23,82	24,23	24,63	25,03	25,43
6	25,84	26,23	26,63	27,03	27,43	27,82	28,22	28,61	29,00	29,39
7	29,78	30,17	30,56	30,95	31,34	31,72	32,11	32,49	32,87	33,25

T, °C	ΔV_t									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
8	33,64	34,02	34,39	34,77	35,15	35,53	35,90	36,27	36,65	37,02
9	37,39	37,76	38,13	38,50	38,87	39,23	39,60	39,96	40,33	40,69
10	41,05	41,41	41,77	42,13	42,49	42,85	43,20	43,56	43,91	44,27
11	44,62	44,97	45,32	45,67	46,02	46,37	46,72	47,06	47,41	47,75
12	48,10	48,44	48,78	49,12	49,46	49,80	50,14	50,48	50,81	51,15
13	51,48	51,82	52,15	52,48	52,81	53,14	53,47	53,80	54,13	54,46
14	54,78	55,11	55,43	55,76	56,08	56,40	56,72	57,04	57,36	57,68
15	58,00	58,31	58,63	58,94	59,26	59,57	59,88	60,19	60,50	60,81
16	61,12	61,43	61,74	62,04	62,35	62,65	62,96	63,26	63,56	63,87
17	64,17	64,47	64,76	65,06	65,36	65.66	65,95	66,25	66,54	66,83
18	67,13	67,42	67,71	68,00	68,29	68,58	68,87	69,15	69,44	69,72
19	70,01	70,29	70,57	70,86	71,14	71,42	71,70	71,98	72,26	72,53
20	72,81	73,09	73,36	73,63	73,91	74,18	74,45	74,72	74,99	75,26
21	75,53	75,80	76,07	76,34	76,60	76,87	77,13	77,39	77,66	77,92
22	78,18	78,44	78,70	78,96	79,22	79,48	79,73	79,99	80,24	80,50
23	80,75	81,01	81,26	81,51	81,76	82,01	82,26	82,51	82,76	83,01
24	83,25	83,50	83,74	83,99	84,23	84,47	84,72	84,96	85,20	85,44
25	85,68	85,92	86,16	86,39	86,63	86,87	87,10	87,34	87,57	87,80
26	88,04	88,27	88,50	88,73	88,96	89,19	89,42	89,64	89,87	90,10
27	90,32	90,55	90,77	91,00	91,22	91,44	91,66	91,88	92,10	92,32
28	92,54	92,76	92,98	93,19	93,41	93,63	93,84	94,06	94,27	94,48
29	94,69	94,91	95,12	95,33	95,54	95,75	95,96	96,16	96,37	96,58
30	96,78	96,99	97,19	97,40	97,60	97,80	98,00	98,21	98,41	98,61

P[1]	ΔV_p									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	—	1,61	3,21	4,82	6,44	8,05	9,67	11,29	12,91	14,53
100	16,16	17,79	19,42	21,05	22,68	24,32	25,96	27,60	29,24	30,89
200	32,54	34,19	35,84	37,50	39,15	40,81	42,47	44,14	45,81	47,47
300	49,15	50,82	52,49	54,17	55,85	57,54	59,22	60,91	62,60	64,29
400	65,98	67,68	69,38	71,08	72,78	74,49	76,19	77,90	79,61	81,33
500	83,04	84,76	86,48	88,20	89,92	91,65	93,38	95,10	96,84	98,57
600	100,30	102,04	103,78	105,52	107,26	109,00	110,75	112,49	114,24	115,99
700	117,74	119,49	121,25	123,00	124,76	125,52	128,28	130,04	131,80	133,56
800	135,33	137,09	138,86	140,62	142,39	144,16	145,93	147,70	149,47	151,24
900	153,01	154,78	156,56	158,33	160,10	161,88	163,65	165,42	167,20	168,97

S	ΔV_s									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
33	−3,09	−2,93	−2,76	−2,59	−2,43	−2,26	−2,10	−1,94	−1,78	−1,62
34	−1,47	−1,32	−1,16	−1,01	−0,86	−0,72	−0,57	−0,42	−0,28	−0,14
35	0,00	0,14	0,28	0,41	0,54	0,68	0,81	0,94	1,06	1,19
36	1,31	1,44	1,56	1,68	1,79	1,91	2,03	2,14	2,25	2,36
37	2,47	2,58	2,68	2,79	2,89	2,99	3,09	3,19	3,28	3,38

P	S	ΔV_{stp}							
		T, °C							
		−4	−2	0	2	4	6	8	10
1,0332	33	−0,09	−0,05	0,00	0,05	0,09	0,14	0,19	0,24
	34	−0,05	−0,02	0,00	0,02	0,05	0,07	0,09	0,12
	35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	36	0,05	0,02	0,00	−0,02	−0,05	−0,07	−0,10	−0,12
	37	0,10	0,05	0,00	−0,05	−0,10	−0,14	−0,19	−0,24
100	33	0,00	−0,03	−0,05	−0,06	−0,05	−0,04	−0,02	0,02
	34	0,07	0,02	−0,02	−0,06	−0,08	−0,09	−0,09	−0,08

[1] При атмосферном давлении $P = 1{,}0332$ кг/см², $\Delta V_P = 0{,}16$ м/с.

ΔV_{STP}

P	S	T, °C							
		−4	−2	0	2	4	6	8	10
	35	0,14	0,07	0,00	−0,06	−0,10	−0,14	−0,16	−0,18
	36	0,22	0,11	0,02	−0,06	−0,13	−0,19	−0,24	−0,28
	37	0,29	0,16	0,05	−0,06	−0,15	−0,23	−0,31	−0,37
200	33	0,12	0,01	−0,09	−0,16	−0,21	−0,25	−0,26	−0,25
	34	0,22	0,08	−0,04	−0,14	−0,22	−0,28	−0,31	−0,33
	35	0,31	0,14	0,00	−0,12	−0,23	−0,31	−0,37	−0,41
	36	0,41	0,21	0,04	−0,10	−0,23	−0,34	−0,42	−0,49
	37	0,50	0,28	0,09	−0,08	−0,24	−0,37	−0,48	−0,57
300	33	0,29	0,07	−0,12	−0,27	−0,40	−0,49	−0,55	−0,58
	34	0,40	0,15	−0,06	−0,24	−0,39	−0,50	−0,59	−0,65
	35	0,51	0,24	0,00	−0,20	−0,38	−0,52	−0,63	−0,71
	36	0,62	0,32	0,06	−0,17	−0,37	−0,53	−0,67	−0,78
	37	0,73	0,41	0,12	−0,13	−0,36	−0,55	−0,71	−0,84
400	33	0,49	0,15	−0,15	−0,40	−0,60	−0,77	−0,89	−0,98
	34	0,61	0,25	−0,97	−0,35	−0,58	−0,77	−0,92	−1,04
	35	0,73	0,34	0,00	−0,30	−0,56	−0,78	−0,95	−1,09
	36	0,86	0,44	0,07	−0,25	−0,54	−0,78	−0,98	−1,15
	37	0,98	0,54	0,15	−0,21	−0,52	−0,78	−1,01	−1,20
500	33	0,73	0,26	−0,16	−0,53	−0,84	−1,09	−1,30	−1,46
	34	0,86	0,36	−0,08	−0,47	−0,81	−1,09	−1,32	−1,51
	35	1,00	0,47	0,00	−0,42	−0,78	−1,09	−1,35	−1,56
	36	1,13	0,58	0,08	−0,36	−0,75	−1,08	−1,37	−1,61
	37	1,26	0,68	0,16	−0,31	−0,72	−1,08	−1,39	−1,66
600	33	1,02	0,39	−0,17	−0,67	−1,10	−1,47	−1,78	−2,03
	34	1,16	0,50	−0,09	−0,61	−1,07	−1,47	−1,80	−2,08
	35	1,30	0,62	0,00	−0,55	−1,04	−1,46	−1,82	−2,12
	36	1,44	0,73	0,09	−0,49	−1,00	−1,45	−1,84	−2,17
	37	1,58	0,84	0,17	−0,43	−0,97	−1,45	−1,86	−2,22
700	33	1,37	0,56	−0,17	−0,83	−1,40	−1,91	−2,34	−2,70
	34	1,51	0,67	−0,09	−0,77	−1,37	−1,90	−2,36	−2,75
	35	1,65	0,79	0,00	−0,71	−1,34	−1,90	−2,38	−2,80
	36	1,79	0,90	0,09	−0,65	−1,31	−1,89	−2,40	−2,85
	37	1,93	1,01	0,17	−0,59	−1,27	−1,88	−2,42	−2,89
800	33	1,77	0,76	−0,17	−1,00	−1,74	−2,41	−2,98	−3,48
	34	1,91	0,87	−0,08	−0,94	−1,72	−2,40	−3,01	−3,54
	35	2,05	0,98	0,00	−0,89	−1,69	−2,40	−3,04	−3,59
	36	2,19	1,09	0,08	−0,83	−1,66	−2,40	−3,06	−3,64
	37	2,32	1,20	0,17	−0,78	−1,63	−2,40	−3,09	−3,70
900	33	2,24	0,99	−0,15	−1,19	−2,13	−2,98	−3,73	−4,39
	34	2,37	1,09	−0,08	−1,14	−2,11	−2,98	−3,76	−4,45
	35	2,50	1,20	0,00	−1,09	−2,09	−2,99	−3,80	−4,51
	36	2,63	1,30	0,08	−1,05	−2,07	−3,00	−3,83	−4,58
	37	2,76	1,40	0,15	−1,00	−2,05	−3,01	−3,87	−4,64
1000	33	2,76	1,26	−0,13	−1,40	−2,57	−3,62	−4,57	−5,42
	34	2,88	1,35	−0,06	−1,37	−2,56	−3,64	−4,62	−5,50
	35	3,01	1,44	0,00	−1,33	−2,55	−3,66	−4,67	−5,58
	36	3,13	1,54	0,06	−1,29	−2,54	−3,68	−4,72	−5,65
	37	3,25	1,63	0,13	−1,26	−2,53	−3,70	−4,77	−5,73

12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
0,29	0,33	0,38	0,43	0,48	0,53	0,57	0,62	0,67	0,72
0,14	0,17	0,19	0,21	0,24	0,26	0,29	0,31	0,34	0,36
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
−0,15	−0,17	−0,19	−0,22	−0,22	−0,26	−0,26	−0,31	−0,33	−0,36
−0,29	−0,34	−0,38	−0,43	−0,48	−0,53	−0,57	−0,62	−0,67	−0,72
0,06	0,11	0,17	0,24	0,31	0,39	0,48	0,58	0,68	0,79
−0,06	−0,04	−0,00	−0,04	0,09	0,15	0,22	0,29	0,37	0,45
−0,18	−0,18	−0,17	−0,15	−0,13	−0,09	−0,05	−0,01	0,05	0,11

12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
−0,31	−0,33	−0,34	−0,35	−0,35	−0,34	−0,32	−0,30	−0,27	−0,23
−0,43	−0,48	−0,51	−0,54	−0,57	−0,58	−0,59	−0,59	−0,58	−0,57
−0,23	−0,19	−0,13	−0,05	0,04	0,15	0,27	0,41	0,56	0,72
−0,33	−0,32	−0,28	−0,23	−0,16	−0,08	0,02	0,13	0,25	0,39
−0,44	−0,44	−0,43	−0,41	−0,37	−0,31	−0,24	−0,15	−0,05	0,06
−0,54	−0,57	−0,59	−0,59	−0,57	−0,54	−0,49	−0,43	−0,35	−0,26
−0,65	−0,70	−0,74	−0,76	−0,77	−0,76	−0,74	−0,70	−0,65	−0,59
−0,59	−0,57	−0,52	−0,45	−0,35	−0,23	−0,09	0,07	0,26	0,46
−0,68	−0,68	−0,66	−0,61	−0,54	−0,45	−0,33	−0,19	−0,03	0,14
−0,77	−0,80	−0,80	−0,78	−0,73	−0,66	−0,57	−0,46	−0,33	−0,18
−0,86	−0,91	−0,94	−0,94	−0,92	−0,88	−0,81	−0,73	−0,62	−0,49
−0,95	−1,03	−1,08	−1,11	−1,12	−1,10	−1,06	−0,99	−0,91	−0,81
−1,03	−1,05	−1,03	−0,97	−0,88	−0,77	−0,62	−0,44	−0,24	−0,01
−1,11	−1,15	−1,16	−1,13	−1,07	−0,98	−0,85	−0,70	−0,53	−0,32
−1,19	−1,26	−1,29	−1,29	−1,25	−1,18	−1,09	−0,96	−0,81	−0,63
−1,27	−1,37	−1,42	−1,44	−1,43	−1,39	−1,32	−1,22	−1,10	−0,95
−1,36	−1,47	−1,55	−1,60	−1,62	−1,60	−1,56	−1,48	−1,38	−1,26
−1,57	−1,64	−1,66	−1,64	−1,58	−1,48	−1,35	−1,17	−0,97	−0,73
−1,65	−1,74	−1,79	−1,80	−1,76	−1,69	−1,58	−1,43	−1,25	−1,04
−1,72	−1,84	−1,92	−1,95	−1,94	−1,89	−1,81	−1,69	−1,53	−1,34
−1,80	−1,94	−2,04	−2,10	−2,12	−2,10	−2,04	−1,94	−1,82	−1,65
−1,87	−2,04	−2,17	−2,26	−2,30	−2,30	−2,27	−2,20	−2,10	−1,96
−2,22	−2,36	−2,45	−2,48	−2,47	−2,40	−2,30	−2,14	−1,95	−1,72
−2,30	−2,46	−2,57	−2,63	−2,65	−2,61	−2,53	−2,40	−2,24	−2,03
−2,37	−2,56	−2,70	−2,79	−2,82	−2,81	−2,76	−2,66	−2,52	−2,34
−2,44	−2,66	−2,83	−2,94	−3,00	−3,02	−2,99	−2,92	−2,80	−2,65
−2,52	−2,76	−2,95	−3,09	−3,18	−3,22	−3,22	−3,18	−3,09	−2,96
−3,00	−3,23	−3,40	−3,51	−3,56	−3,55	−3,49	−3,38	−3,22	−3,02
−3,07	−3,33	−3,53	−3,66	−3,74	−3,76	−3,73	−3,64	−3,51	−3,33
−3,15	−3,43	−3,65	−3,82	−3,92	−3,97	−3,96	−3,91	−3,80	−3,65
−3,22	−3,53	−3,78	−3,97	−4,10	−4,18	−4,20	−4,17	−4,09	−3,97
−3,30	−3,64	−3,91	−4,13	−4,29	−4,39	−4,44	−4,43	−4,38	−4,28
−3,91	−4,25	−4,53	−4,73	−4,87	−4,95	−4,96	−4,91	−4,81	−4,65
−3,99	−4,36	−4,66	−4,90	−5,06	−5,17	−5,21	−5,19	−5,11	−4,98
−4,07	−4,47	−4,80	−5,06	−5,25	−5,38	−5,45	−5,46	−5,41	−5,31
−4,15	−4,58	−4,93	−5,22	−5,44	−5,60	−5,69	−5,73	−5,71	−5,63
−4,23	−4,69	−5,07	−5,39	−5,63	−5,82	−5,94	−6,00	−6,01	−5,96
−4,96	−5,45	−5,86	−6,19	−6,44	−6,62	−6,73	−6,77	−6,75	−6,66
−5,05	−5,57	−6,00	−6,36	−6,64	−6,85	−6,98	−7,05	−6,06	−7,00
−5,14	−5,69	−6,15	−6,53	−6,84	−7,08	−7,24	−7,34	−7,37	−7,34
−5,23	−5,81	−6,30	−6,71	−7,04	−7,31	−7,50	−7,62	−7,68	−7,68
−5,32	−5,92	−6,44	−6,88	−7,24	−7,53	−7,75	−7,91	−7,99	−8,02
−6,18	−6,83	−7,40	−7,88	−8,27	−8,58	−8,81	−8,97	−9,06	−9,07
−6,28	−6,97	−7,56	−8,07	−8,49	−8,83	−9,09	−9,27	−9,39	−9,43
−6,39	−7,10	−7,72	−8,26	−8,71	−9,07	−9,36	−9,57	−9,71	−9,79
−6,49	−7,23	−7,88	−8,45	−8,92	−9,32	−9,63	−9,88	−10,04	−10,14
−6,59	−7,36	−8,04	−8,63	−9,14	−9,56	−9,91	−10,18	−10,37	−10,50

Таблица А.29

Свойства морского льда [1]

А. Плотность морского льда

(G. Dietrich, General Oceanography, Interscience, New York, 1963)

Содержание воздуха, об. %	S, ‰			
	0	10	20	30
0	0,918	0,925	0,934	0,942
3	0,890	0,898	0,906	0,914
6	0,863	0,871	0,879	0,887
9	0,835	0,843	0,851	0,859

Б. Удельная теплоемкость морского льда

(H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming, The Oceans, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1942)

S, ‰	Температура, °С										
	−2	−4	−6	−8	−10	−12	−14	−16	−18	−20	−22
0	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,46
2	2,47	1,00	0,73	0,63	0,57	0,55	0,54	0,53	0,53	0,52	0,52
4	4,63	1,50	0,96	0,76	0,64	0,59	0,57	0,57	0,56	0,55	0,54
6	6,70	1,99	1,20	0,88	0,71	0,64	0,61	0,60	0,58	0,57	0,56
8	8,76	2,49	1,43	1,01	0,78	0,68	0,64	0,64	0,61	0,60	0,58
10	10,83	2,99	1,66	1,14	0,85	0,73	0,68	0,67	0,64	0,62	0,60
15	16,01	4,24	2,24	1,46	1,02	0,85	0,77	0,76	0,71	0,68	0,65

В. Скрытая теплота плавления морского льда
(из той же работы, что и часть Б)

T, °С	S, ‰						
	0	2	4	6	8	10	15
−1	80	72	63	55	46	37	16
−2	81	77	72	68	63	59	48

Г. Коэффициент теплового расширения морского льда ($\cdot 10^4$)
(из той же работы, что и часть Б)

S, ‰	Температура, °С										
	−2	−4	−6	−8	−10	−12	−14	−16	−18	−20	−22
2	−22,10	−4,12	−1,06	0,16	0,83	1,13	1,23	1,27	1,33	1,38	1,44
4	−45,89	−9,92	−3,81	−1,37	−0,02	0,57	0,78	0,85	0,96	1,07	1,88
6	−69,67	−15,73	−6,55	−2,90	−0,88	0,00	0,33	0,43	0,60	0,76	0,93
8	−93,46	−21,53	−9,30	−4,42	−1,73	−0,57	−0,13	0,02	0,23	0,54	0,67
10	−117,25	−27,34	−12,05	−5,95	−2,59	−1,13	−0,59	−0,40	−0,13	0,14	0,42
15	−176,72	−41,85	−18,92	−9,78	−4,73	−2,54	−1,72	−1,45	−1,04	−0,63	−0,22

Д. Теплопроводность морского льда на различных глубинах

(A. Defant, Physical Oceanography, Pergamon Press, New York, I, 1961)

	Глубина, м			
	0	25	60 и 75 соотв.	125
Зима				
1922—1923 гг.	2,4	3,6	4,0	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$
1923—1924 гг.	1,7	3,3	4,5	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$

[1] Данные, приведенные в настоящих таблицах (за исключением части А), по сообщению Мальмгрена (1927), получены экспедицией «Мод».

Таблица А.30

Адиабатическое охлаждение

(H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming, The Oceans, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J., 1942)

А. Адиабатический градиент температуры в морях, °С/1000 м при солености 34,85‰

Глубина, м	Температура, °С								
	−2	0	2	4	6	8	10	15	20
0	0,016	0,035	0,053	0,078	0,087	0,103	0,118	0,155	0,190
1 000	0,036	0,054	0,071	0,087	0,103	0,118	0,132	0,166	0,199
2 000	0,056	0,073	0,089	0,104	0,118	0,132	0,146	0,177	0,207
3 000	0,075	0,091	0,106	0,120	0,133	0,146	0,159	0,188	
4 000	0,093	0,108	0,122	0,135	0,147	0,159	0,170	0,197	
5 000	0,110	0,124	0,137	0,149					
6 000	0,120	0,140	0,152	0,163					
7 000		0,155	0,165	0,175					
8 000		0,169	0,178	0,187					
9 000		0,182	0,191	0,198					
10 000		0,194	0,202	0,209					

Б. Адиабатическое охлаждение морской воды (в 0,01° С), имеющей на глубине m метров определенную температуру, при ее подъеме на поверхность ($S = 34{,}85‰$)

Глубина, м	Температура, °С												
	−2	−1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 000	2,6	3,5	4,4	5,3	6,2	7,0	7,8	8,6	9,5	10,2	11,0	11,7	12,4
2 000	7,2	8,9	10,7	12,4	14,1	15,7	17,2	18,8	20,4	21,9	23,3	24,8	26,2
3 000	13,6	16,1	18,7	21,2	23,6	25,9	28,2	30,5	32,7	34,9	37,1	39,2	41,2
4 000	21,7	25,0	28,4	31,6	34,7	37,7	40,6	43,5	46,3	49,1	51,9	54,6	57,2
5 000	31,5	35,5	39,6	43,4	47,2	50,9	54,4						
6 000	42,8	47,5	52,2	56,7	61,1	65,3	69,4						
7 000			66,2	71,3	76,2	80,9	85,5						
8 000			81,5	87,1	92,5	97,7	102,7						
9 000			98,1	104,1	109,9	115,6	121,0						
10 000			115,7	122,1	128,3	134,4	140,2						

В. Адиабатическое охлаждение морской воды (в 0,01° С), имеющей известную температуру и соленость, при ее подъеме с глубины 1000 м на поверхность

Соленость, ‰	Температура, °С											
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
30,0	3,5	5,3	7,0	8,7	10,3	11,8	13,2	14,7	16,1	17,6	18,2	20,3
32,0	3,9	5,7	7,3	9,0	10,6	12,1	13,5	15,0	16,4	17,8	19,1	20,5
34,0	4,3	6,0	7,7	9,4	10,9	12,4	13,8	15,3	16,6	18,0	19,3	20,7
36,0	4,7	6,4	8,1	9,7	11,2	12,7	14,1	15,5	16,9	18,3	19,6	20,9
38,0	5,1	6,8	8,4	10,0	11,6	13,0	14,4	15,8	17,2	18,5	19,8	21,1

Таблица А.31

Некоторые обобщенные свойства морской воды [1]

(G. Dietrich, General Oceanography, Interscience, New York, 1963)

S, ‰	Φ_0, атм	Φ_{20}, атм	ϑ, °C	ΔT_s, °C	b, мм рт. ст.
4	2,59	2,78	−0,214	0,06	1,69
8	5,16	5,54	−0,427	0,12	3,39
12	7,73	8,30	−0,640	0,19	5,08
16	10,34	11,10	−0,856	0,25	6,82
20	12,97	13,92	−1,074	0,31	8,55
24	15,63	16,78	−1,294	0,38	10,30
28	18,31	19,65	−1,516	0,44	12,13
32	21,02	22,56	−1,740	0,51	13,97
36	23,76	25,50	−1,967	0,57	15,79
40	26,53	28,48	−2,196	0,64	17,73

[1] Осмотическое давление Φ, температура замерзания ϑ, повышение температуры кипения ΔT_3 и понижение давления пара b как функции солености.

Таблица А.32

Повышение температуры кипения морской воды

А. (B. M. Fabuss, A. Korosi, J. Chem. Eng. Data, **11**, 606, 1966)

Cl, ‰	S, ‰	Температура °C, 20 °F, 68	40 104	60 140	80 176	100 212	120 248	140 284	160 320	180 356
19,00	34,46	0,30	0,34	0,40	0,47	0,53	0,59	0,66	0,71	0,77
22,80	41,35	0,36	0,42	0,49	0,57	0,67	0,72	0,80	0,87	0,93
26,61	48,24	0,43	0,50	0,58	0,68	0,77	0,86	0,95	1,03	1,10
30,41	55,13	0,51	0,58	0,68	0,79	0,89	1,00	1,10	1,19	1,28
34,21	62,03	0,57	0,67	0,79	0,90	1,01	1,14	1,26	1,36	1,46
38,01	68,92	0,65	0,75	0,88	1,02	1,16	1,29	1,42	1,54	1,65
41,81	75,81	0,72	0,85	0,98	1,13	1,27	1,44	1,58	1,72	1,84
45,61	82,70	0,81	0,94	1,07	1,26	1,43	1,59	1,75	1,90	2,04
49,41	89,59	0,89	1,04	1,21	1,39	1,59	1,75	1,92	2,09	2,24
53,21	96,48	0,98	1,13	1,32	1,52	1,70	1,91	2,10	2,28	2,45
57,01	103,38	1,06	1,23	1,44	1,66	1,86	2,08	2,28	2,48	2,66

Б. (R. W. Stoughton, M. H. Lietzke, J. Chem. Eng. Data, **12**, 101, 1967)

T, °C	p_0, атм	Концентрация солей в морской воде, вес.% 2,0	3,45 [1]	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0	25,0	28,0
25	0,031	0,177	0,312	0,366	0,570	0,795	1,324	1,991	2,858	4,36	5,58
30	0,042	0,184	0,325	0,380	0,594	0,829	1,381	2,077	2,977	4,52	5,77
40	0,073	0,198	0,350	0,410	0,642	0,898	1,497	2,250	3,216	4,86	6,16
50	0,122	0,214	0,377	0,442	0,692	0,969	1,616	2,426	3,458	5,19	6,56
60	0,197	0,229	0,405	0,474	0,744	1,041	1,737	2,604	3,704	5,53	6,96
70	0,309	0,245	0,433	0,508	0,797	1,115	1,860	2,786	3,952	5,88	7,36
80	0,469	0,262	0,463	0,542	0,851	1,191	1,986	2,969	4,202	6,22	7,77
90	0,694	0,279	0,493	0,578	0,907	1,269	2,113	3,155	4,454	6,57	8,18
100	1,003	0,296	0,524	0,615	0,964	1,348	2,242	3,342	4,708	6,92	8,60
110	1,418	0,315	0,556	0,652	1,022	1,429	2,374	3,532	4,963	7,27	9,01
120	1,965	0,334	0,590	0,691	1,082	1,512	2,508	3,723	5,22	7,62	9,43
130	2,673	0,354	0,624	0,731	1,144	1,597	2,643	3,917	5,48	7,98	9,86
140	3,577	0,375	0,660	0,773	1,208	1,684	2,782	4,113	5,74	8,34	10,28

T, °C	p_0, атм	Концентрация солей в морской воде, вес.%									
		2,0	3,45 [1]	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0	25,0	28,0
150	4,711	0,396	0,697	0,816	1,274	1,774	2,923	4,311	6,00	8,70	10,71
160	6,119	0,418	0,735	0,861	1,341	1,866	3,066	4,511	6,27	9,06	11,15
180	9,931	0,466	0,817	0,955	1,484	2,057	3,361	4,920	6,81	9,79	12,03
200	15,407	0,519	0,906	1,058	1,637	2,261	3,670	5,342	7,36	10,54	12,94
220	22,993	0,577	1,003	1,170	1,802	2,480	3,995	5,777	7,92	11,30	13,87
240	33,184	0,642	1,111	1,293	1,983	2,715	4,338	6,231	8,49	12,08	14,84
260	46,520	0,716	1,232	1,431	2,181	2,971	4,703	6,700	9,08	12,88	15,83

[1] Стандартная морская вода.

Таблица А.33

Давление пара и осмотический эквивалент морской воды при 25° С [1]

(R. A. Robinson, J. Marine Biol. Assoc. U. K., **33**, 449, 1954)

Cl, ‰	R	NaCl	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	Сахароза	Мочевина	Понижение давления пара [2]	Осмотическое давление, атм
10	0,02861	0,2861	0,2908	0,2039	0,2005	0,5056	0,2374	0,5065	0,5400	0,00946	12,87
11	0,02869	0,3156	0,3211	0,2240	0,2199	0,5597	0,2643	0,5560	0,5965	0,01042	14,19
12	0,02877	0,3452	0,3516	0,2441	0,2393	0,6138	0,2918	0,6053	0,6534	0,01139	15,51
13	0,02885	0,3751	0,3825	0,2642	0,2588	0,6675	0,3196	0,6546	0,7112	0,01237	16,85
14	0,02893	0,4050	0,4134	0,2481	0,2780	0,7206	0,3477	0,7040	0,7695	0,01334	18,19
15	0,02901	0,4352	0,4447	0,3043	0,2975	0,7738	0,3762	0,7534	0,8285	0,01433	19,55
16	0,02908	0,4653	0,4760	0,3243	0,3165	0,8264	0,4051	0,8025	0,8880	0,01532	20,91
17	0,02916	0,4957	0,5077	0,3445	0,3356	0,8786	0,4347	0,8516	0,9482	0,01631	22,28
18	0,02924	0,5263	0,5397	0,3645	0,3546	0,9300	0,4648	0,9008	1,010	0,01732	23,66
19	0,02932	0,5571	0,5719	0,3845	0,3738	0,9803	0,4954	0,9497	1,071	0,01833	25,06
20	0,02940	0,5880	0,6043	0,4044	0,3929	1,028	0,5264	0,9982	1,133	0,01936	26,47
21	0,02948	0,6191	0,6370	0,4243	0,4122	1,076	0,5578	1,047	1,197	0,02039	27,89
22	0,02956	0,6503	0,6698	0,4440	0,4313	1,123	0,5896	1,095	1,260	0,02142	29,33

[1] Приводится относительное понижение давления пара $\Delta p/p^0 = (p^0 - p)/p^0$, где p — давление пара морской воды и p^0 — давление пара чистой воды (при 25° С $p^0 = 23{,}756$ мм).

[2] В работе A. B. Arons, C. F. Kientzler, Trans. Am. Geophys. Union, **35**, 722, 1954, также приведены данные по давлению пара над растворами солей.

Таблица А.34

Осмотическое давление (атм) растворов морских солей

(R. W. Stoughton, M. H. Lietzke, J. Chem. Eng. Data, **12**, 101, 1967)

T, °C	Концентрация солей, вес.%								
	1,00	2,00	3,45 [1]	5,00	7,50	10,00	15,00	20,00	25,00
25	7,11	14,29	25,15	37,49	59,30	83,97	144,93	228,59	348
40	7,42	14,93	26,34	39,35	62,41	88,53	152,81	239,86	362
60	7,80	15,70	27,74	41,51	65,98	94,69	161,53	252,06	376
80	8,13	16,37	28,94	43,32	68,69	97,82	168,27	261,17	386
100	8,42	16,94	29,92	44,79	71,17	100,97	173,16	267,47	393

[1] Стандартная морская вода.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адвекция 259
Адиабатический процесс 60
Азот 211
— атмосферный 212
— свободный 212
Азотистые вещества 207
Активности 60
— иона 61
Активность средняя 61
Активные центры 295
Аланин 206
Аминокислота аспарагиновая 206
— глютаминовая 206
Аминокислоты 206, 221
Аммиак 213, 215
Анаэробные условия 213
Арагонит 169, 171
Атмосферные осадки 254

Бактериальная колония 177
— сульфат-редукция 215
Бактерии 212
— анаэробные 294
— аэробные 294
Биологические процессы 317
— часы 160
Биоматериал 189, 333
Биохимия океанов 187

Валентность ионов металлов 216
Валин 206
Вещества вулканогенные 263
— космогенные 263
Вещество ионообменников 295
— взвешенное неорганическое 179
— — органическое 179
Вихревая диффузия 228, 259
Вода-I 36
— структура 27
Вода-II 36
— структура 27
Вода анаэробная 213, 214
— аэробная 217
— жидкая 25, 29
— — структура 15, 19
— — физические свойства 21
— морская 13
— — «упрощенная» 38
— пресная 216
— свободная 26
Водородная связь 21 37
— — свойства 24
Водяной пар 22
Воздушные пузырьки 263
Восстановительная обстановка 145

«Высаливание» 70, 71
Вязкое течение 90
Вязкость 29, 37, 38 45, 79, 117
— коэффициенты 81—83
— относительная 81
— сдвиговая 79

Галоиды 331
«Галоклин» 125
Гемоглобин 201
Гидратационные числа 43
Гидролиз 297
Гидростатическое давление 81
Гидратация 41, 43
— гидрофобная 69, 70
— ионная 42
— кулоновская 69
Гидростатическое давление 14, 166, 170
Главный термоклин 13

Димеры 33
Динамическая глубина 56
Дипольный момент 20
Диффузионные процессы 74
Диффузия 76, 79
Диэлектрическая постоянная 76
— релаксация 74

Железо-марганцевые конкреции 212, 292, 303
— — состав 308, 309

Закон Генри 63
— Дебая — Хюккеля 64
— диффузии Фика 77
— Кулона 41
Золото 333

Изотопное фракционирование в океане 259
Изотопы 225
— нестабильные 225
— радиоактивные 225
— стабильные 225
Иод 217
Ионная сила 172
— — раствора 63
Ионное фракционирование 271
Ионный обмен 294
Ионобменная мембрана 109
Ионообменник 109, 295
Испарение 254

K^{40} 237
Кальцит 169, 171
Карбонатные илы 283
Каскадный импактор 111
Катодная защита 330
Кварц 263
Кислород 214
Кластеры 36
— мерцающие 32
— Фрэнка — Вина 33, 34, 80, 92
Клатратная модель 32
Комплексные ионы 42, 132
— частицы 131
Конденсация 254
Константа равновесия 134, 166
Концентрация органического вещества на воздушных пузырьках 271
Коррозия 294, 328
— морская 106
— химическая 327
Космическая радиация 225
Коэффициент активности 60, 61
— — практический 61
— — рациональный 61
— — средний 61
Коэффициенты самодиффузии 77
Кремний 181
Кремнистые илы 283
Круговорот биохимических процессов 221
— серы 215
Кулоновское взаимодействие 70

Лед-I_h 22
Лейцин 206
Лиганды 42, 132, 133
— комплексообразующие 216
Лизин 206
Локационные системы активные 338
— — пассивные 338

Магний 331
Массоперенос 74
Механизм переноса 97
Механическая энергия 253
«Микроокеан» 115
Модели структуры воды 29
Модель гидратации Фрэнка — Вина 85
— жидкой воды Фрэнка — Вина 46
Моляльность средняя ионная 62
Морская химия 11

«Натурфилософия» 11
Нитраты 207, 211
Нитрит 211
Нуклиды дочерние 225
— естественные 225
— искусственные 226
— короткоживущие 225
— периоды полураспада 229

Обмен веществ 199, 211
Обменный ион 296
Обрастания 330
Общий водный баланс Земли 257
Океанология 13
Окислительно-восстановительный потенциал 215
Окислительный потенциал раствора 145
Опреснение 331, 333
Органическое вещество 211
Осмотическое давление 64

Парциальное моляльное теплосодержание 67
Перемешивание воды в океанах 232
Перенос вещества 248
— воды 254
— газов 259
— энергии 248
Переохлаждение 277
Пленочные капли 266
Поверхностно-активные вещества 247
Поверхностное натяжение 242
Поверхностные пленки 247
Поверхность раздела вода — морское дно 275
— — воздух — море 241
— — газ — вода 242
Полная интегральная теплота растворения 66
Порфириновый комплекс 221
Порфирины 201
Потенциальная температура 60
Правило Вальдена 90, 91, 99
— прямоугольно-диагональное 67
Практические константы равновесия 148
Принцип Ле-Шателье 33
Продукты радиоактивного загрязнения 231
Происхождение жизни 345
Протеины (энзимы) 191, 195, 221
Профиль солености 125
— температуры 125
Процесс денитрификации 215

Равновесие 51
— химическое 131
Радиоактивное загрязнение океанов 229
Радиоактивный распад 225
Радиолиз воды 232
Радионуклиды 225
— естественные 226
Растворы идеальные 49
— реальные 49
Реактивные капли 266

C^{14} 233
Сера 214
Серин 206
Сероводород 215
«Сёрфактанты» 247
Скорость растворения газов в океане 259
Слюда 263
Соленость 60, 118
Соль 331
Состав органического вещества 214
Стандартные потенциалы (E°) изменения валентных состояний 145
Стандартный водородный электрод 109
Стеклянный электрод 109
Структура автоклатратная 30, 31
— воды 242, 275
— — автоклатратная, теория 31
— жидкой воды 99
— клатратная 30

Структура поверхностного слоя 245
— скелетная 196
— чистой воды 33
Сульфат 147
Сульфид 215

Текучесть жидкости 29
Теория Дебая — Хюккеля 60
— континуума 29
— определяющих структур 34
— Самойлова 26
Термодинамическая константа равновесия 135
Терригенные осадки 283
Тканевые жидкости 187
Толщина поверхностного слоя 245
Тримеры 33

Углеводороды 216
Углеводы 221
Уравнение Аррениуса 77

Факторы концентрации 217
Физическая абразия 327
Фитопланктон 181
Флоккуляция 179
Фосфат 147, 207
Фосфор 209
— взвешенный 209
— неорганический 209
— органический 209
Фотосинтез 196, 221
Фотосинтеза зона 213
— химизм 207
Фотосинтетический процесс 210
Фреонин 206

Химический потенциал 134
Хлорид 146
Хлоридность 114, 246
Хлористость 118
Хлорофилл 201, 221

Цикл азота 212
— Борна — Габера 65
— фосфора 209

Число Авогадро 63

Эволюция жизни 345
Электризация атмосферы 265
Электрический двойной слой 275
Электролиты 13, 14, 38, 45, 49
— нормальные 14
— структуроразрушающие 45
— структуроупорядочивающие 45
Электронное облако 19
Электронные орбитали 19
Электропроводность 85, 117, 119
— протонная 96
Электрострикция 44
Энтропия 243
Эффект Зюсса 235
— релаксации 94, 99
— электрофореза 94, 99

Ядерный магнитный резонанс 277

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Предисловие автора к русскому изданию. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* . . . 8
Предисловие автора. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 9
Введение. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 11

Часть I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Глава 1. Структура жидкой воды. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 19
Глава 2. Термодинамика морской воды. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* . . 49
Глава 3. Процессы переноса в растворах. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 74

Часть II

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

Глава 4. Приборы и методы. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 105
Глава 5. Элементарный химический состав морей и колебания солености. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 121
Глава 6. Химическое равновесие в морях. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 131
Глава 7. Растворенные газы и карбонатная система. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 152
Глава 8. Взвешенные частицы в морской воде. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 176
Глава 9. Биохимия океанов. *Перевод Г. Н. Батурина* 187
Глава 10. Радиохимия океанов. *Перевод Г. Н. Батурина* 225

Часть III

ХИМИЗМ МОРСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Глава 11. Поверхность раздела воздух — море. *Перевод Г. Н. Батурина* . . 241
Глава 12. Поверхность раздела вода — морское дно. *Перевод Г. Н. Батурина* 275

Часть IV

ОТДЕЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ОКЕАНОГРАФИИ

Глава 13. Некоторые вопросы химической океанографии. *Перевод Г. Н. Батурина* 327
Приложение. *Перевод Ю. П. Алешко-Ожевского* 352
Предметный указатель 396

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим прислать по адресу:

129820. Москва, И-110, ГСП
1-й Рижский пер., д. 2
издательство «Мир».

398
355
98
7

«НАУКИ О ЗЕМЛЕ»

т. 47

Р. Хорн

МОРСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *М. Федорова*
Переплет художника *В. Новоселовой*
Художественный редактор *В. Варлашин*
Технический редактор *Н. Иовлева*

Сдано в набор 6/IV 1972 г.
Подписано к печати 11/IX 1972 г.
Бумага № 1 70×108¹/₁₆ =12,50 бум. л. 35 печ. л.,
Уч.-изд. л. 36,40. Изд. № 5/6064
Цена 3 р. 99 к. Зак. 0254

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Московская типография № 7 «Искра революции»
Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, Трехпрудный пер., 9

465